

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ХИМИИ
КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Выпускная квалификационная работа на тему

Синтез и исследование свойств стекол модельной
системы $K_2O-KHal-SiO_2$ ($Hal=F, Cl$)

студент 5 курса Глухарев А.Г.

Зав. Кафедрой Физической химии
проф. Викторов А.И.

Научный руководитель:
ст.преп. кафедры Физической
химии, к.х.н. Киприанов А.А.

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ 2016 ГОД

Содержание

Введение.....	3
Часть 1.Обзор литературы.	4
Различные группы стёкол, содержащие галогены.	4
Неоксидные (галогенидные) стёкла.	4
Боратные системы.	5
Алюминатные и алюмофосфатные системы	5
Силикатные стёкла	6
Структура силикатных стёкол.....	7
Оксигалогенидные стёкла.....	10
Улетучивание галогенов из расплава.	11
Вязкость и объёмные термические характеристики.....	14
Плотность.	17
Роль галогенов в стёклах.	18
Задачи исследования.....	20
Часть 2.Методика эксперимента.....	21
Синтез стёкол.	21
Химический анализ.	21
Дилатометрия.	23
Плотность.	24
Часть 3. Результаты и их обсуждение.	25
Анализ составов и потери при синтезе.	25
Термические характеристики.....	31
Плотность.	35
Применение модели для описания свойств оксигалогенидных стёкол.	37
Выводы:	46
Список литературы.	47
Приложения.	50

Введение.

Стекло является одним из самых распространённых и используемых материалов благодаря своим уникальным свойствам: прозрачности, твёрдости, химической устойчивости к активным химическим реагентам. Несмотря на успехи создания новых материалов широкого назначения, стёкла прочно занимают одно из главных мест среди используемых в практике.

Из такого разнообразия областей применения очевидно, что необходимо изготавливать стёкла, сильно отличающиеся по свойствам: особо химически стойкие, механически прочные, особо твёрдые, обладающие определёнными оптическими и термическими свойствами. Неудивительно, что исследователи и производители стекла стремятся понять природу стекла, выяснить влияние разнообразных добавок.

Оксигалогенидные стеклообразные системы привлекают внимание широкого круга специалистов, работающих в области минералогии и медицины, занимающихся разработкой оптических и электронных устройств. Добавки галогенсодержащих компонентов в шихту при синтезе силикатных стёкол, издавна известные в качестве сугубо технологического приёма, позволяют получать материалы с новыми уникальными свойствами. Вместе с тем вопросы о количестве фторидов и хлоридов, которые можно ввести в стекло без заметных потерь и проявления известных эффектов глушения(непрозрачности) длительное время оставались без ответа. Строение таких стёкол со смешанной анионной составляющей мало изучено. Однако именно знание механизмов встраивания компонентов в стеклообразующую матрицу позволяет проводить целенаправленный синтез прогнозируемых составов. Поэтому установление закономерностей связывания галогенов в силикатном расплаве является одной из приоритетных задач в исследовании оксигалогенидных стёкол.

Часть 1. Обзор литературы.

Различные группы стёкол, содержащие галогены.

Известно огромное число стеклообразных систем, содержащих галогены, принципиально различной структуры и обладающих широким спектром свойств. Нас интересуют, прежде всего, щёлочносиликатные стёкла. Тем не менее, можно ожидать появление некоторых общих закономерностей при рассмотрении поведения галогенов в различных системах.

Вязкость – самая одна из важнейших характеристик, показывающая способность вещества переходить в стеклообразное состояние. В табл. 1 приведены данные о вязкости некоторых веществ. К основным стеклообразующим оксидам относят SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , соответственно существуют и стёкла на основе этих оксидов с добавками галогенидов. Так же существует особый класс неоксидных галогенидных стёкол.

Табл.1 Вязкость некоторых веществ при температурах плавления [1].

Вещество	Температура плавления, °C	Вязкость, пз ¹	Вещество	Температура плавления, °C	Вязкость, пз
Na	98	0.01	SiO_2	1710	$10^{7.7}$
Fe	1535	0.07	GeO_2	1115	$10^{5.4}$
H_2O	0	0.02	B_2O_3	450	10^5
Al_2O_3	2050	0.6	As_2O_3	309	10^6
LiCl	613	0.02	BeF_2	540	10^6

Неоксидные (галогенидные) стёкла.

Среди неоксидных стеклообразных систем наиболее важными в практическом отношении являются фторбериллатные стёкла, на которые впервые было указано Гольдшмидтом. Они привлекают к себе внимание, как перспективный материал для создания лазерных и оптических устройств, разнообразных химических сенсоров и медицинских приборов. Чистый BeF_2 наименее склонен к кристаллизации, но он весьма гигроскопичен и довольно токсичен. Вследствие этого, доступны для изучения только достаточно сложные, многокомпонентные фторидные системы. Коэффициент расширения подобных стёкол изменяется в широких пределах ($50 \div 300 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹), температура размягчения лежит в интервале 400-500 °C.

Интересны электрические свойства фторберрилатных систем. В [2] экспериментально доказано, что переносчиками электричества в подобных системах являются ионы фтора, таким образом, они являются уникальным классом стёкол с анионной проводимостью. Для них характерен исключительно высокий температурный коэффициент электропроводности. В то же время при температурах 100÷300°C сопротивление фторидных стёкол на 4÷6 порядков меньше, чем, например, в бороксидных.

Боратные системы.

Свойства стеклообразного B_2O_3 подвержены большим колебаниям в зависимости от режима отжига и степени обезвоживания исходных веществ, что подтверждается данными многих авторов. До сих пор нет единого мнения о механизме встраивания галогенов в сетку боратного стекла.

В [3] представлены результаты измерений электропроводности образцов стёкол общего состава $NaF-Na_2O-B_2O_3$; показано, что при увеличении содержания фтора до 30 мол% она повышается на 1,5 порядка. Авторы связывают этот эффект со способностью фтора переводить бор из 3- в 4- координированное состояние.

В [4] объектом изучения была система $Na(Li)Hal-B_2O_3-Na(Li)_2O$, $Hal=F, Cl$. Так как при синтезе возможны значительные потери таких компонентов, как галогениды и оксид бора, был проведён анализ полученных стёкол на содержание галогенов меркуриметрическим методом. Область стеклообразования для хлоридных систем увеличивается по сравнению с фторсодержащими системами. На основании этого факта в работе высказано предположение о формировании в структуре стекла мостиковых атомов Cl в отличие от атомов F , следовательно, хлор меньше разупорядочивает сетку стекла.

С другой стороны, авторы [5] исследовали аналогичную систему. Галогены вводили в виде галогенидов натрия в количестве до 50 мол %. Показано, что в значительной степени потери галогенов при варке связаны с присутствием воды, содержащейся в шихте, а не с особенностями вводимого галогенида.

Алюминатные и алюмофосфатные системы

Алюминатные и алюмофосфатные стёкла сами по себе довольно неустойчивы, поэтому без модификаторов и дополнительных сеткообразователей ввести в эти системы заметные количества галогена довольно затруднительно, не выходя при этом из области стеклообразования. Тем не менее интерес могут представлять просто расплавы, исследования которых могут показать, какие именно частицы и структурные группы можно ожидать в этих системах, а также в системах, в которых оксид алюминия является вторым сеткообразователем. Это достаточно важно, т.к. алюмосиликатные системы довольно широко используются в промышленности.

В работе [6] исследовали систему $\text{NaF-AlF}_3\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, в которой изучалась природа алюминатных частиц с помощью метода криоскопии. Было показано, что в расплаве доминирующую роль играют частицы с мостиковым кислородом типа $\text{Al}_2\text{OF}_x[4-x]$.

Силикатные стёкла

Решающие преимущества силикатных стёкол обусловлены их дешевизной и доступностью сырья, хорошей химической устойчивостью, высокой твёрдостью, хорошими термическими характеристиками. Силикатные стёкла – одни из самых распространённых. В том или ином виде в силикатное стекло могут быть введены практически все элементы периодической системы. Однако количества введённых компонентов ограничены из-за процессов ликвации – т.е. жидкостной несмешиваемости. Тем не менее, двухкомпонентные силикатные стёкла не находят применения в практике из-за высокой склонности их к кристаллизации, гигроскопичности и низких технологических качеств. Промышленные стёкла синтезируются, как правило, на основе систем, содержащих от 3 до 10 и более компонентов. В качестве примера приведём состав обычного оконного стекла, в массовых %:

Табл. 2 Состав оконного стекла, мас %

SiO_2	71.8
Na_2O	14.8
CaO	6.7
MgO	4.1
Al_2O_3	2
SO_3	0.5
Fe_2O_3	0.1

Структура силикатных стёкол.

На рисунке 1 изображено схематическое строение на плоскости кристаллического кварца, стеклообразного кварца [7] и натриевосиликатного стекла [8]. Кристаллический кварц – совокупность тетраэдров SiO_4 , которые

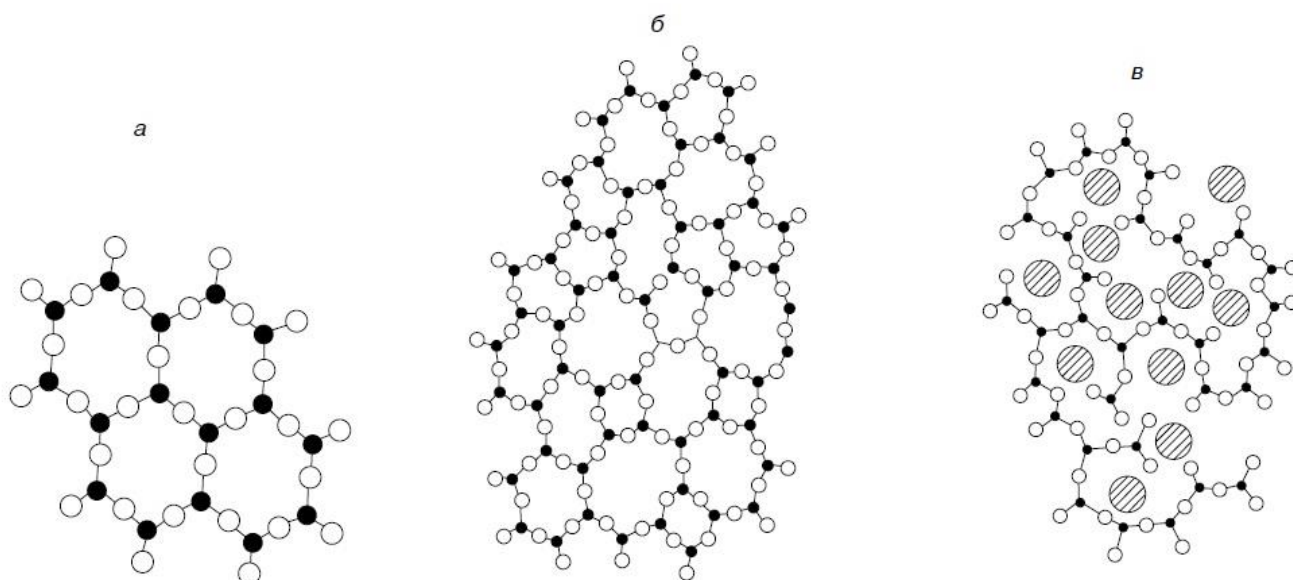


Рис. 1 Схематическое изображение на плоскости строения кварца (а), кварцевого стекла (б), натриевосиликатного стекла (в).

● – Атом кремния, ○ – атом кислорода, ⊗ – атом натрия.

связываются между собой, образуя бесконечную симметричную сетку правильных шестиугольников. Кварцевое стекло так же совокупность группировок SiO_4 , но в отличие от кристалла, эти группировки связываются хаотично, образуя неупорядоченную сетку. Так как схема двухмерная, каждый атом кремния окружён только тремя атомами кислорода. Тем не менее, такие схемы правильно отражают суть подхода.

Для стёкол, содержащих модификатор, структура видоизменяется. Так, при введении оксида натрия в кварцевое стекло, несмотря на сохранение координации атомов кремния относительно кислорода, непрерывность сетки нарушается за счёт частичных обрывов связи Si-O-Si и появление связей Si-O-Na. Таким образом, появляются немостиковые атомы кислорода.

Такие системы удобно описывать с помощью введения понятия группировок кремнекислородных тетраэдров. В [9] предложен подход к описанию свойств стёкол с использованием представлений о группах,

формируемых при их синтезе и идентифицируемых при анализе ЯМР спектров: Q_i ($i=4\div 0$), где Q_4 соответствует тетраэдрам $[SiO_{4/2}]$ (рис 3); Q_3 соответствует группировке с 1 немостиковым атомом кислорода, связанным с Na: $[SiO_{3/2}]ONa$; Q_2 соответствует группировке с 2 немостиковыми кислородами и т.д.

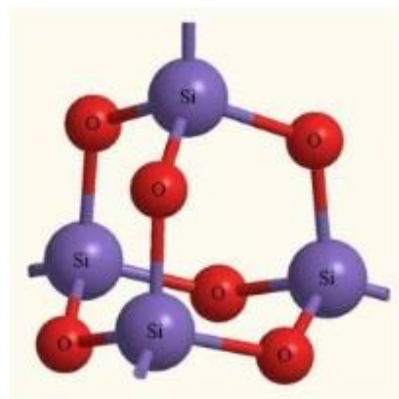


Рис. 3 Структура тетраэдров $[SiO_{4/2}]$.

Несмотря на то, что такой подход удобен, он никак не объясняет влияние ионных радиусов иона модификатора на структуру и соответственно на свойства конечного стекла.

Авторы [10] рассматривали процесс выщелачивания ионов модификатора для систем K_2O-SiO_2 , Na_2O-SiO_2 , и Li_2O-SiO_2 . Известно, что калиевые стёкла значительно менее химически устойчивы, чем натриевые и

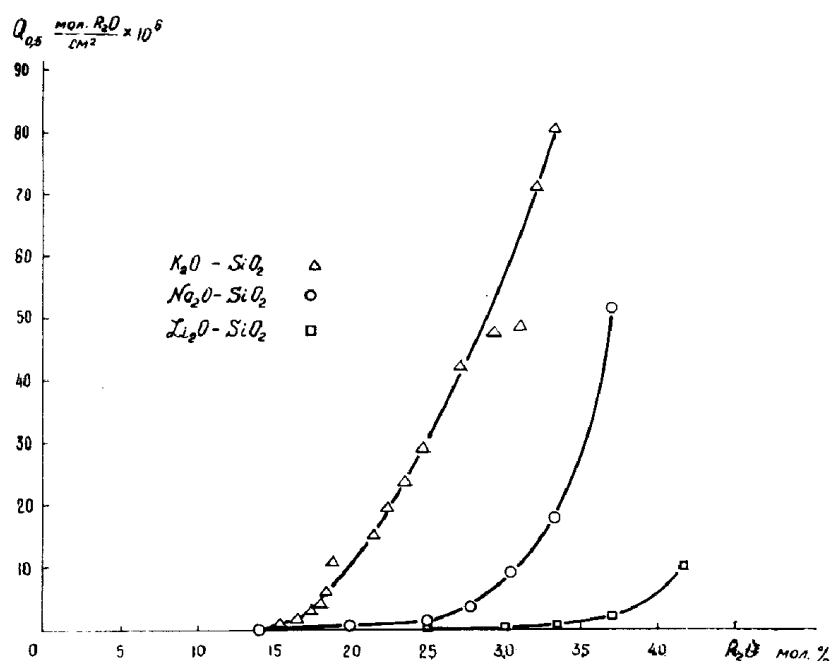


Рис. 4 Изменение скорости выщелачивания в 0,1 н HCl калиевых, натриевых и литиевых силикатных стёкол в зависимости от их состава (скорость выщелачивания выражена в числах молей окисла, переходящих из стекла в раствор за первые 30 минут действия кислоты)

особенно литиевые одинакового состава (рис 4).

Из кривых видно, что при одинаковых содержаниях щелочного окисла в стекле скорость выщелачивания растёт с увеличением радиуса щелочного

иона. Такая зависимость мало понятна, поскольку логичнее было ожидать для щелочных ионов тем большую подвижность в сетке стекла, чем меньше радиус иона. Отсюда можно прийти к заключению, что разная способность этих стёкол к выщелачиванию зависит не от строения кремнекислородной сетки, а от того, как щелочной ион взаимодействует с немостиковыми атомами кислорода, т.е. рассматривать катионкислородные полиэдры в качестве элементов структуры.

В стёклах любого состава щелочные катионы будут стремиться к полному удовлетворению своих координационных требований. Из соотношений радиусов щелочных ионов и ионов кислорода можно ожидать, что наиболее вероятными значениями координационных чисел для ионов Li^+ 4, для ионов Na^+ 5 или 6 и для ионов K^+ 8.

Схематично структура металлкислородных полиэдров представлена на рис 5.

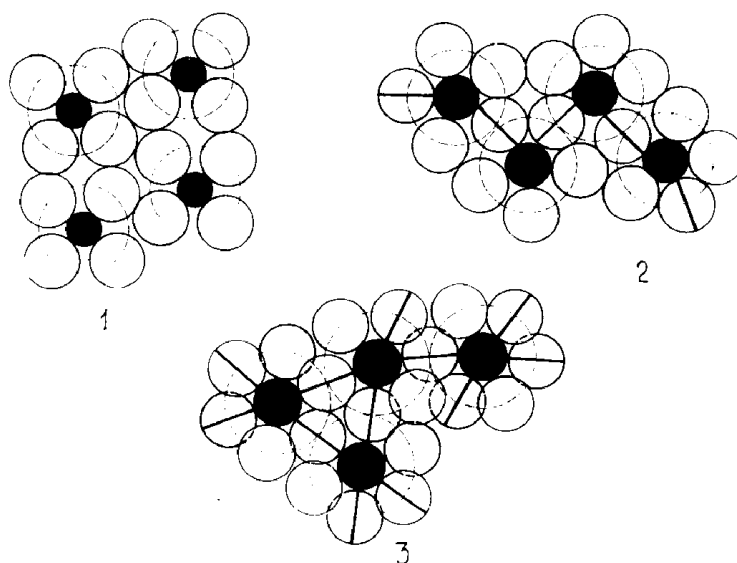


Рис. 5 Схема, иллюстрирующая изменение степени взаимосвязи и чисел контактов между кислородными полиэдрами катионов, в стеклах одного и того же состава ($\text{O/R} = 4$) при изменении координационного числа (m) катиона. (1) $m=4$, (2) $m = 5$, (3) $m = 6$. (заштрихованные круги – катиона; большие круги – кислород; круги, поделённые пополам – кислороды, принадлежащие двум соседним полиэдрам)

При таком рассмотрении для стекла состава, например, 22,23 Me_2O / 77,77 SiO_2 (соотношение $\text{Me}:\text{O} = 4$), можно сказать, что в литиевом стекле каждый из кислородов, окружающих ион лития, принадлежит разным тетраэдрам LiO_4 (рис .1), в натриевом стекле два кислорода полиэдров NaO_5

(коорд. число натрия 5) (рис .2) и 4 кислорода общие для NaO_6 (к.ч. натрия 6) (рис .3), а в калиевом стекле каждый полиэдр KO_8 сочленён с другими восьмью кислородами. Схема для калиевого стекла не представлена из-за трудностей её расположения на плоскости.

Таким образом, можно сделать вывод, что чем больше радиус щелочного иона, тем больше он склонен образовывать свою катионкислородную полимерную сетку, что подтверждается экспериментально.

При охлаждении некоторых стеклообразующих расплавов выделяются или несколько видов стёкол с границей раздела фаз, или выделяется отдельная кристаллическая фаза (получаются так называемые стеклокристаллические материалы – ситаллы).

Оксигалогенидные стёкла.

Впервые введение галогенидных добавок было связано с решением сугубо практических задач. Эмпирически установлены эффекты понижения температуры плавления шихты¹ и ускорения процесса синтеза при добавлении небольших количеств фторидов. Так же давно известна роль иона фтора как глушителя при производстве молочных и опаловых стёкол, а иона хлора как осветителя расплава.

В настоящее время применение добавок фторидов в стекло достаточно разнообразно. Добавки галогенов могут использоваться для производства таких материалов как:

1. Технологичная, пригодная для обработки стеклокерамика.
2. Жаростойкие покрытия и кухонная посуда.
3. Биоимпланты на основе щелочно-алюмосиликатных систем и биостёкла.
4. Компоненты зубных протезов

Кроме того, установлено, что добавки фторидов к кремнезёму заметно понижают его значение диэлектрической постоянной, с 4.2 до 3.2 ед [11]. Поэтому такие материалы потенциально пригодны при производстве микропроцессоров и логических устройств.

¹ Шихта – смесь исходных материалов, из которых синтезируется стекло.

Хлорсодержащие стёкла не получили такого широкого практического применения. Это связано с малыми количествами хлоридов, остающихся в стекле после синтеза и слабыми изменениями свойств по сравнению со стёклами, не содержащими хлорид.

Оксигалогенидные системы обладают рядом особенностей, на которых мы остановимся более подробно.

Улетучивание галогенов из расплава.

Потеря компонентов – первая проблема, с которой сталкиваются при изучении свойств щёлочносиликатных стёкол. Это связано с высокими значениями давления паров фторидов и в особенности хлоридов щелочных металлов, вводимых в стекло при температурах синтеза. Данные о давлении насыщенных паров хлоридов и фторидов представлены в таблице 3.

Табл. 3 Давление насыщенных паров фторидов и хлоридов щелочных металлов [12]

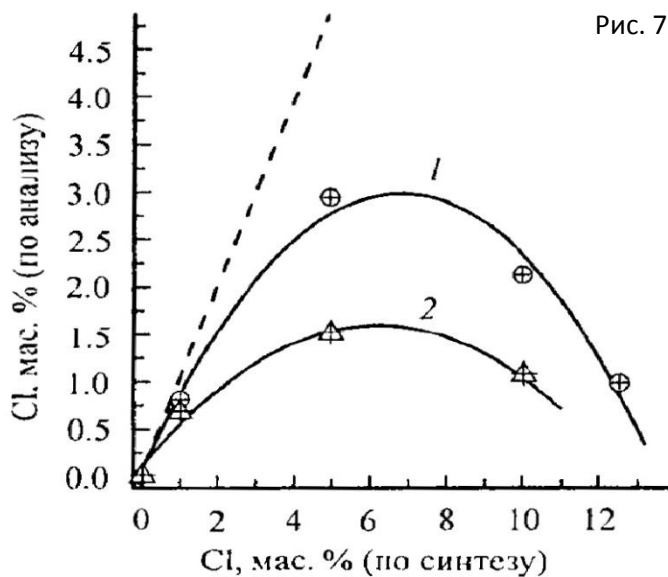
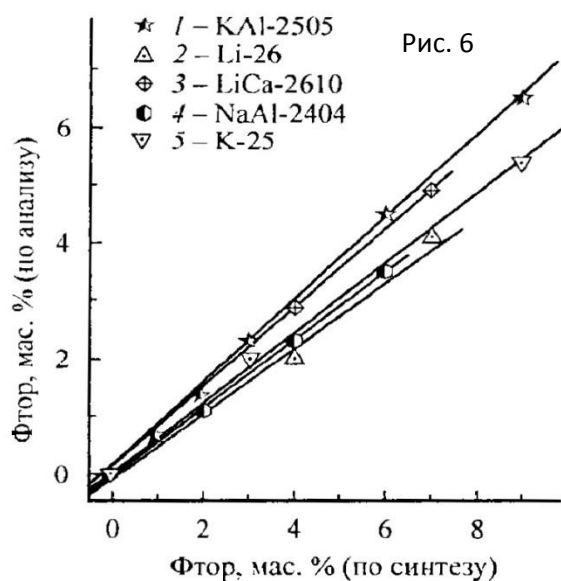
	ρ , мм. рт. ст.	T °C		ρ , мм.рт.ст.	T °C
LiF	53,0	1325	LiCl	835,1	1325
NaF	325,5	1562	NaCl	370,6	1325
KF	368,8	1387	KCl	466,8	1325

Потери галогенов при синтезе имеют две составляющие: естественные потери и неестественные.

Естественные потери – это те, которые зависят от режима синтеза, конкретной печи, в которой этот синтез проводится, улетучивания компонентов до момента стеклообразования (разложение карбонатов и т.д.) и многих других факторов. Для конкретной печи эти естественные потери постоянны и воспроизводимы для разных стёкол. Структурные потери связаны с составом стекла и природой стеклообразования.

Нами ранее была предпринята попытка выяснить, как на потери влияет выбор исходных компонентов для шихты. В качестве синтезируемых было выбрано два состава стекла $\text{Na}_{27+4,9}$ мас % F, а в качестве компонентов взяли SiO_2 , Na_2CO_3 и в качестве фторидной добавки NaF и Na_2SiF_6 . Исследования показали, что выбор компонентов никак не повлиял на состав конечного стекла.

На рисунках 6 и 7 и 8 изображены кривые зависимости содержания фтора и хлора в стёклах от содержания в шихте [13].



Зависимость содержания фтора в щелочно-силикатных стеклах от его содержания в шихте

Зависимость содержания хлора в стеклах Na-27 + x мас. % Cl (1), K-27 + x мас. % Cl (2)

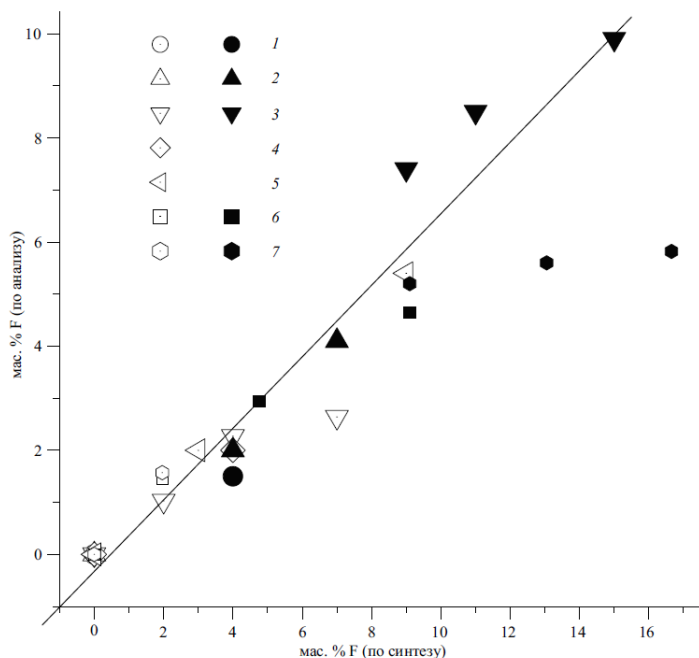


Рис. 8. Зависимость содержания фтора в синтезированных бинарных щелочносиликатных стеклах от его содержания в шихте: 1 – Li-20; 2 – Li-26; 3 – Na-27; 4 – K-20; 5 – K-25; 6 – Na – 20; 7 – K-20 [14]

Как видно из рисунков, потери фтора линейно возрастают с увеличением вводимого компонента в шихту, причём это характерно не только для щелочносиликатных систем. В случае хлорида обнаруживается

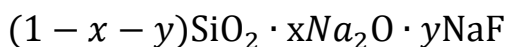
необычная зависимость, которая свидетельствует о резком возрастании потерь после достижения некоторой критической концентрации в стекле.

На первой стадии синтеза галогенид вместе с карбонатом формируют эвтектический расплав, облегчающий перевод оксида кремния в жидкую фазу, и лишь затем галогенид вступает в химическое взаимодействие с уже образовавшимся стеклообразным расплавом $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Таким образом, именно **соотношение количеств щелочного оксида и оксида стеклообразователя в исходной шихте должно определять способность расплава связывать вводимый галогенид**. Можно утверждать, что «излишний», не связанный галоген переходит из реакционного расплава в газовую фазу (для хлоридов) или выпадает в виде отдельной кристаллической фазы (для фторидов). Известно, что введение хлоридов в чистый оксид кремния практически невозможно.

В обычных условиях варки потери галогенов составляют от 10 до 95%.

Тем не менее, потери могут быть сведены к минимуму (в отдельных случаях вовсе к нулю), если проводить синтез из готового стекла сплавлением с галогенидом в закрытом тигле [15,16]. Кроме того, существенное влияние оказывает присутствие воды.

С потерями связана ещё одна проблема, а именно запись составов синтезированных стёкол. Высокая летучесть компонентов, неопределённость фазового состава, и многообразие соединений в которых галоген может формально существовать в стекле не позволяют вести запись в классическом виде:



Вместо этого составы представляют по следующей схеме. Проиллюстрируем на примере: запись K-27 + 4 мас. %Cl означает, что 100 молей шихты или стекла содержат 27 молей смеси оксида и гипотетического димера хлорида калия ($\text{K}_2\text{O} + \text{K}_2\text{Cl}_2$) и 73 моля оксида кремни, при этом в 100 грамм стекла содержится 4 г. хлора. Столь сложное представление состава является вынужденным; имеющиеся способы не позволяют отразить особенность оксигалогенидных стёкол – отсутствии информации о соединении, которое можно приписать галогену.

Вопрос о способе записи составов подобных систем поднимается постоянно, ещё в 1949 году один из пионеров исследований подобных систем R.J.Callow [17], указывал на сложности записи состава оксигалогенидного стекла, поскольку априори неизвестно, встраивается или нет галоген в структуру конкретного стекла, замещая кислород. Им использован способ: запись $17\text{Na}_2\text{O}-12\text{CaO}-71\text{SiO}_2 + 5\%\text{F}$ означает: в стекле достаточно атомов кремния для формирования 71г оксида, атомов натрия для формирования 17г оксида натрия и кальция – для 12г CaO на каждые 100г стекла; при этом на каждые 100г стекла приходится 5г фтора.

На первый взгляд такие записи не сильно отличаются, но предложенный нами способ записи исходит из конечной практической задачи лаборатории электрохимии стекла - разработки селективных стеклянных электродов; данный способ записи применяют для электродных негалогенидных стёкол.

Вязкость и объёмные термические характеристики.

Действие фтора и хлора как ускорителей варки имеет свои особенности. Фтор считается плавнем, при введении его в шихту значительно снижается температурная вязкость. На рисунке 4 в качестве примера показано влияние введения фторида в алюмосиликатное стекло [18]. Как видно из рисунка, постепенное увеличение содержания фтора заметно уменьшает вязкость, вплоть до 1 порядка при добавлении 7% фтора в шихту(Рис.9).

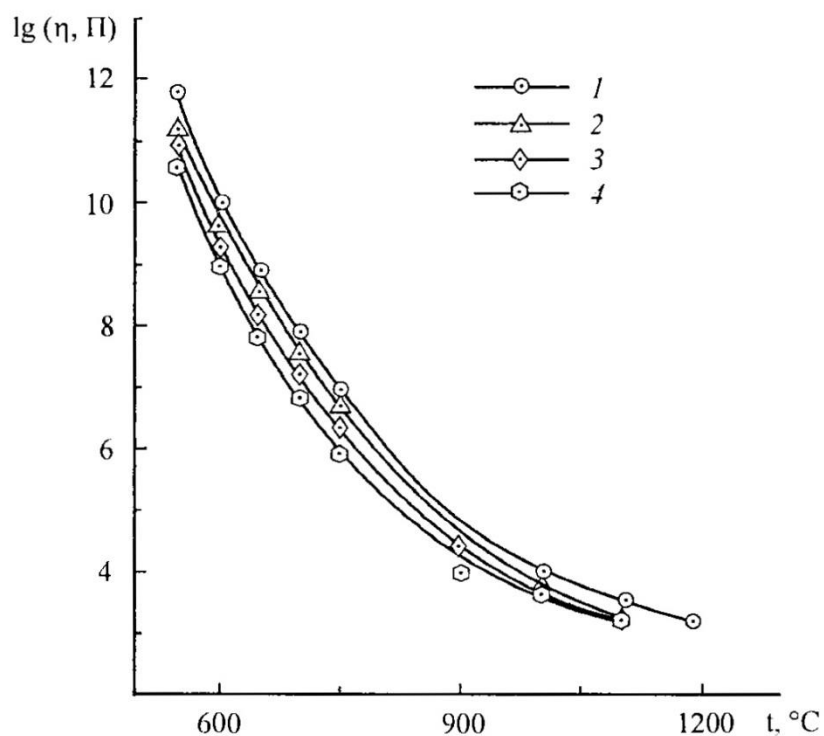


Рис. 9 Изменение вязкости при введении фтора в стекло состава $14,6\text{Na}_2\text{O}-6,85\text{CaO}-4,05\text{MgO}-1,6\text{Al}_2\text{O}_3-0,1\text{FeO}-72,2\text{SiO}_2$ (мас %) в интервале температур $500\div 1200^\circ\text{C}$ [18]

Содержание фтора: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 7 (мас % по синтезу)

Вследствие такого разжижающего действия, фторид используют в качестве добавки при варке тугоплавких стёкол.

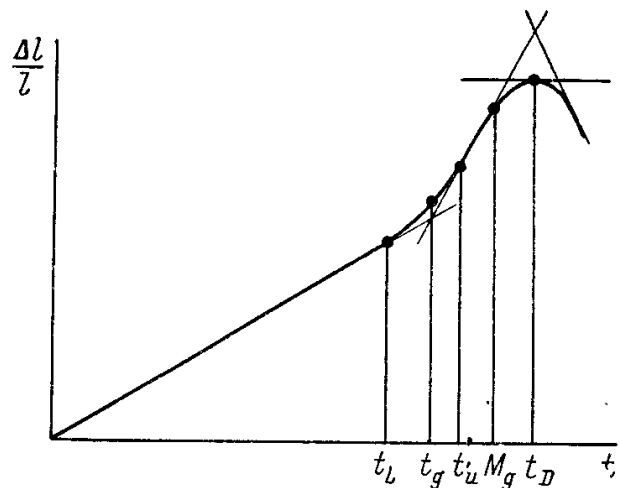
Понижения вязкости стеклообразующих расплавов приводит к изменению температурных характеристик в области размягчения.

Дилатометрия – самый распространённый метод измерения термических характеристик, в частности коэффициентов термического расширения – основан на измерении длины образца при нагревании.

На рисунке 10 изображена типичная дилатометрическая кривая щёлочносиликатного стекла.

При анализе дилатометрической кривой определяют такие характеристики, как:

- температура трансформации или стеклования (T_g), определяющая переход расплава в стеклообразное состояние и одновременно являющаяся изломом на дилатометрической кривой.
- температура размягчения (T_d), при которой стекло начинает переходить в капельно-жидкое состояние
- ЛКТР (линейный коэффициент термического расширения), характеризующий изменение длины тела в зависимости от температуры и являющийся на графике $\tan \alpha$ угла наклона линейного участка при температурах от начальной до T_g



Характеристические точки на дилатометрической кривой

t_L — нижняя температура отжига; t_g — температура трансформации; t_u — температура отжига; M_g — точка начала деформации; t_D — дилатометрическая температура размягчения.

Рис. 10 Типичная дилатометрическая кривая щёчносиликатного стекла.

В [19] указывается, что для щёчносиликатных стёкол КТР и характеристические температуры линейно возрастают с увеличением содержания щелочного компонента (рис 11).

По данным [20], температурные

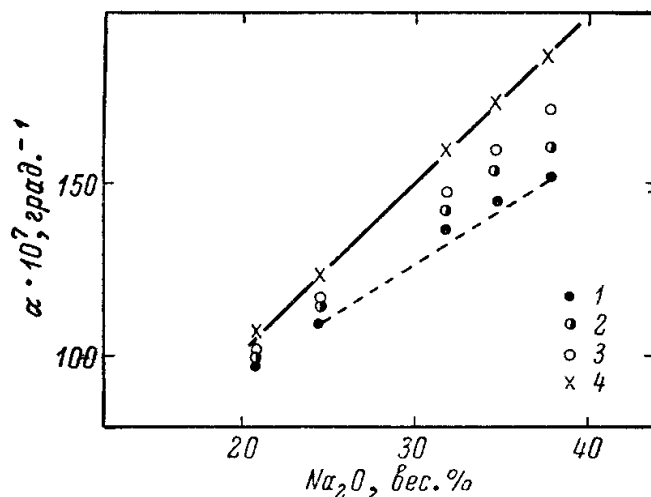


Рис. 11 КТР стёкол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в различных температурных интервалах [19]

1 – 20-100°C; 2 – 100-200°C; 3 – 200-300°C; 4 – 300-400°C

характеристики начинают падать при увеличении количества вводимого фторида (рис 12). Это объясняется разрушающим влиянием фтора на стеклообразующую матрицу и понижение вязкости. Но как только начинает выпадать кристаллическая

фаза, характеристические температуры начинают расти и на кривой наблюдается минимум

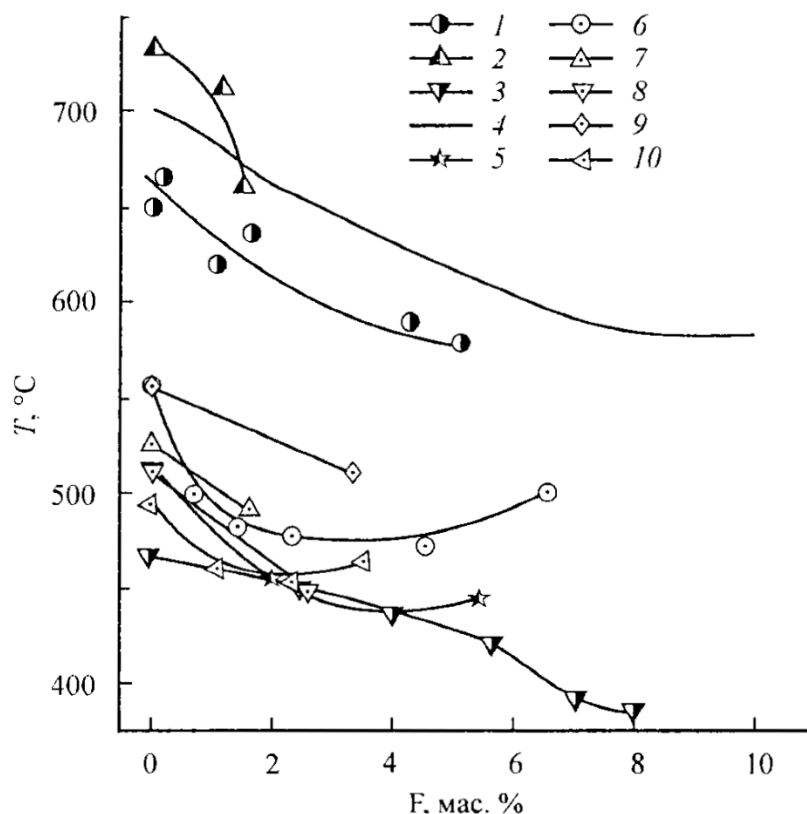


Рис. 12 Зависимости характеристических температур от содержания фтора (мас. % по анализу).

T_L : 21.1Na₂O·8.8CaO·70.1SiO₂ [6] (1); 15.5K₂O·25.2BaO·59.3SiO₂ [6] (2); 17Na₂O·12CaO·71SiO₂ [78] (4); T_g : 25Na₂O·10CaO·5Al₂O₃·60SiO₂ [82] (3); K-25 [76] (5); KAl-2505 [21] (6); LiAl-2010 [77] (7); LiB-2010 [77] (8); LiLa-2610 [77] (9); NaAl-2404 [112] (10).

В отличие от фтора, влияние хлора на температурные характеристики изучено меньше. Это связано с худшей усваиваемостью хлора в стекле и значительно менее выраженным снижением характеристических температур при введении. Поэтому в терминологии промышленного стекловарения хлор называют осветителем силикатных расплавов, а не плавнем.

Плотность.

Установлено, что фторидная добавка способствует уменьшению плотности [17, 21]. Следует отметить, что такая тенденция сохраняется и для бесщелочных систем, в том числе и для хлоридных добавок. Однако, в некоторых системах [21] плотность с введением фтора может увеличиваться. Это связано с тем, что фтор в процессе синтеза улетает в виде SiF₄, меняя состав стекла.

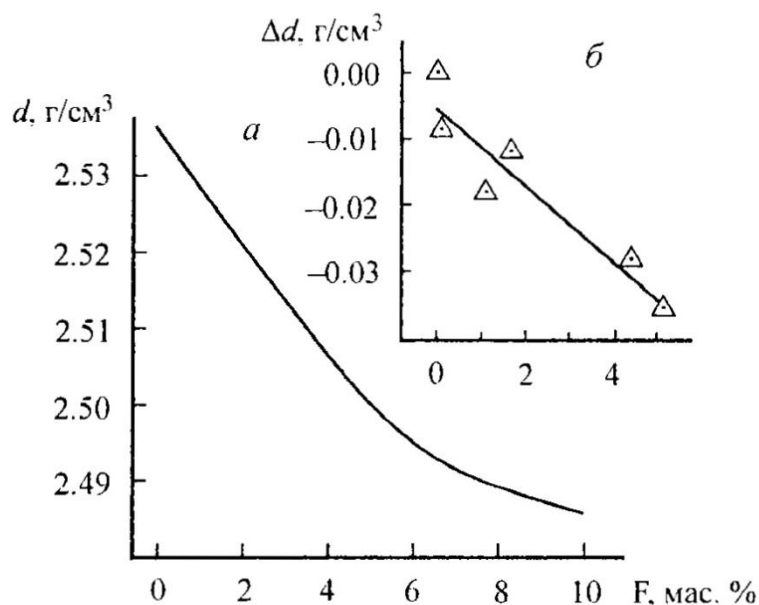


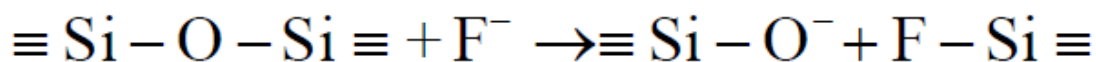
Рис. 13 Изменение плотности с введением фтора в стёкла составов (мас %): 17Na₂O-12CaO-71SiO₂ (а) [17]; 21,1Na₂O-8,8CaO-70,1SiO₂ (б) [21]

Подводя итоги анализа полученных характеристик, перейдём к обсуждению структурной роли галогенов в стёклах.

Роль галогенов в стёклах.

Вопрос о структурных группах, формируемых в силикатных расплавах и стёклах при введении в их состав галогенсодержащих компонентов, является предметом интенсивной дискуссии на протяжении последних 20 лет.

Для объяснения изменений в свойствах силикатных стёкол, вызванных добавлением галогенов, и в особенности резкого снижения характеристических температур и вязкости, издавна было предложено интерпретировать вхождение галогена в каркас стекла образованием связи между кремнием и фтором [22]:



Происходящее за счет образования немостиковой связи ослабление каркаса стекла приводит к уменьшению среднего размера структурных единиц. Аргументом в пользу такого механизма является близость ионных радиусов кислорода и фтора – $r(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$, $r(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$. Этот эффект сравнивали с аналогичным «разжижающим» действием щелочных оксидов.

Однако, оказалось, что во всей области составов фторсодержащих щелочно-силикатных расплавов разрушающее действие фторидов и оксидов не является эквивалентным [23,24].

Поэтому авторы [25] предложили альтернативную гипотезу. Ими высказано предположение о том, что в расплавах силикатных систем $\text{NaF-Na}_2\text{O-SiO}_2$ и $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$ ионы фтора находятся в диссоциированном состоянии: $\text{NaF} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{F}^-$; $\text{CaF}_2 \leftrightarrow \text{CaF}^+ + \text{F}^- \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$. При этом они ведут себя как «смазочное вещество» по отношению к более крупным силикатным анионам. Поскольку растворимость ионных соединений в высокополимеризованной микрофазе незначительна, образующиеся ионы концентрируются в менее полимеризованной, богатой катионами микрофазе, резко изменяя ее вязкостные свойства. Отсюда объясняется большая эффективность первых добавок: первой порции достаточно для «смазки», но недостаточно для увеличения единиц течения; последующие добавки приводят к повышению числа простых ионов в расплаве.

Подводя итог всему вышесказанному сформируем задачи данной работы.

Задачи исследования.

- 1) Синтез 2 серий стёкол с различным количеством вводимого галогена:
 - серия K27 + z мас % F (z=2; 4; 6; 7; 9; 11; 13,6) – всего 7 стёкол
 - серия K27 + z мас % Cl (z=2; 4; 6; 8; 10; 12; 14) – всего 7 стёкол
 - базовое стекло K27, не содержащее галоген
- 2) Полный химический анализ синтезированных стёкол: независимое определение содержания Si, K, F(Cl). Количественное и качественное определение потерь при синтезе.
- 3) Измерение плотности полученных стёкол
- 4) Измерение термических характеристик синтезированных стёкол: снятие кривых термического расширения (дилатометрии)
- 5) Для стёкол с видимой опалесценцией рентгенофазовый анализ для подтверждения фазового разделения
- 6) Обобщение и расширение имеющейся статистической модели для объяснения того, каким образом усваивается галоген стеклом с возможностью предсказания составов для других систем.

Часть 2. Методика эксперимента.

Синтез стёкол.

Стёкла синтезировали из реактивов K_2CO_3 (ч.д.а), SiO_2 (х.ч.), KF (ч.д.а), KCl (ч.д.а.). Для удаления влаги все реактивы предварительно высушивали в муфельной печи: K_2CO_3 при температуре $300^\circ C$; SiO_2 , KF , KCl при температуре $500^\circ C$. Для приготовления шихты исходные компоненты взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,01 г и затем тщательно перетирали в фарфоровой ступке до получения однородной мелкодисперсной порошкообразной смеси.

Варку проводили в лабораторной электропечи с диапазоном температур $50-1600^\circ C$ с карбидкремниевыми нагревателями в платиновых тиглях по хорошо известной методике [26]. Температуру контролировали платина-платинародиевой термопарой. Засыпку шихты проводили в несколько этапов, каждую после расплавления предыдущей. Сваренные стёкла вырабатывали в виде таблеток и палочек, которые отжигали в муфельной печи при температуре $400\div 440^\circ C$. Температуры засыпки и режимы синтеза выдерживали примерно одинаковыми (пример режима синтеза приведён в приложении 1) для всех синтезированных стёкол за исключением стёкол $K27 + 8;10;12;14 \text{ мас \% Cl}$.

Температура синтеза стёкол $K27 + 8;10;12;14 \text{ мас \% Cl}$ оказалась слишком высокой (более $1600^\circ C$), поэтому пришлось продолжать процедуру синтеза в другой печи. Для этого стекломассу в тиглях остудили до $300\div 400^\circ C$, затем перенесли в печь Carbolite и вываривали и вырабатывали поочерёдно (по одному тиглю) при температурах $1600-1670^\circ C$.

Такие составы были выбраны не случайно. Для получения нужного количества фтора изменяется соотношение вводимых $K_2O-KNaI$. В стекле, содержащем 13,6% F, оксид полностью заменён на фторид – для стекла $K27$ это максимальное количество фтора, которое можно ввести. Исходя из этого и строится вся серия. Серия $K27 + z \text{ мас \% Cl}$ аналогична серии $K27 + z \text{ мас \% F}$.

Химический анализ.

Пробоподготовка. Для анализа на калий, кремний стекло необходимо перевести в раствор. Самый простой способ - это растворение образца в 10%

плавиковой кислоте [27]. Но данный способ не подходит в случае анализа на содержание галогена (из HF дополнительно вносится галоген в раствор). Поэтому пробоподготовка отдельно проводилась для анализа на содержание кремния и калия и отдельно для анализа на содержание галогена.

Анализ на кремний, калий. На аналитических весах взяли навеску стекла $0,1000 \pm 0,0005$ г, измельчили в стальной ступке, отобрали фракцию 0,2мм и залили 50мл 10% HF и оставили до полного растворения.

Анализ на **кремний** проводили методом оптической спектрофотометрии жёлтого комплекса кремния с $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ на спектрофотометре СФ-86 по следующей методике [28]:

- Приготовили раствор молибдата аммония, растворяя навеску 2,5г в 25мл 2N серной кислоты, затем разбавили водой до 50мл, затем довели до 100мл насыщенной борной кислотой (для нейтрализации ионов галогена, т.к. эти ионы склонны образовывать комплексы с молибдатом).
- Добавили 5мл раствора молибдата аммония к 2мл анализируемого раствора и оставили на 2ч.
- Строили калибровочную зависимость, снимая оптическую плотность на длине волны 425нм, затем анализировали непосредственно пробы стекла.

Погрешность анализа не превышала 1%.

Реакция образования комплекса идёт довольно медленно и, соответственно, оптическая плотность образцов зависит от времени, поэтому было решено проверить методику и определить эту зависимость. Для этого взяли образцы стекла (2,4,6 мас % F), а также калибровочные растворы, согласно методике приготовили раствор молибдата и смешали с анализируемыми растворами. Момент смешения растворов считали точкой отсчёта времени. Затем снимали оптические спектры полученных растворов в диапазоне 360-480нм через 12,30,60,90,120 минут после момента смешения, прибор - спектрофотометр shimadzu. Все полученные спектры представлены в приложении 2.

Анализ на **калий** проводили методом пламенной фотометрии по калибровочным растворам KCl в присутствии $2 \cdot 10^{-2}$ M SiO₂ на приборе AAS1-N [29]. Погрешность определения не превышала 4%.

Анализ на содержание галогена. На аналитических весах взяли навеску $0,1000 \pm 0,0005$ г для фтора и $1,000 \pm 0,0005$ г для хлора, добавили 0,5 г Na₂CO₃ для фтора и 5 г для анализа на хлор, полученную смесь измельчили в агатовой ступке и спекли в платиновых чашках в муфельной печи ЛОИМ при температуре 800°C в теч. 1ч. Затем полученный плав растворили в 100 мл воды.

Анализ на **фтор** проводили методом прямой потенциометрии с использованием F-селективного электрода на основе монокристалла LaF₃ по следующей методике [37]:

- Приготовили нитрат цитратный буфер: 0,2 нитрат калия, цитрат, конц соляная кислота до pH=7
- Смешали буфер и анализируемый раствор в соотношении 1:1
- Непосредственно провели измерение потенциала полученного раствора

Измерения можно проводить в диапазоне pH 5-7, т.к. в более кислых растворах фтор переходит в форму HF, в более щелочных растворах ошибку вносит ион OH⁻. Погрешность определения составила 5%.

Определение **хлора** проводили по хорошо известному методу Мора [26]. Он заключается в титровании раствора, содержащего хлор, раствором нитрата серебра в присутствии хромат-иона (хромата калия). Из-за разницы в произведениях растворимости хромата и хлорида серебра красный осадок хромата появляется только тогда, когда практически весь хлорид уже прореагировал. Таким образом, хромат калия является индикатором при титровании. Погрешность определения составила 2%.

Дилатометрия.

Снятие дилатометрических кривых проводилось на вертикальном кварцевом дилатометре ДКВ-4 с цифровой регистрацией сигнала с использованием многоканального электронного самописца S-Recorder. Измерения проводили в интервале от комнатной температуры до T_w [19]. Образцы представляли собой палочки и предварительно шлифовались для

получения плоскопараллельных поверхностей. Скорость нагревания поддерживалась постоянной.

Термические характеристики (КЛТР, T_g , T_w) определяли непосредственно по графику. Для проверки расчётов сняли дилатометрическую кривую кварцевого образца (рис 14).

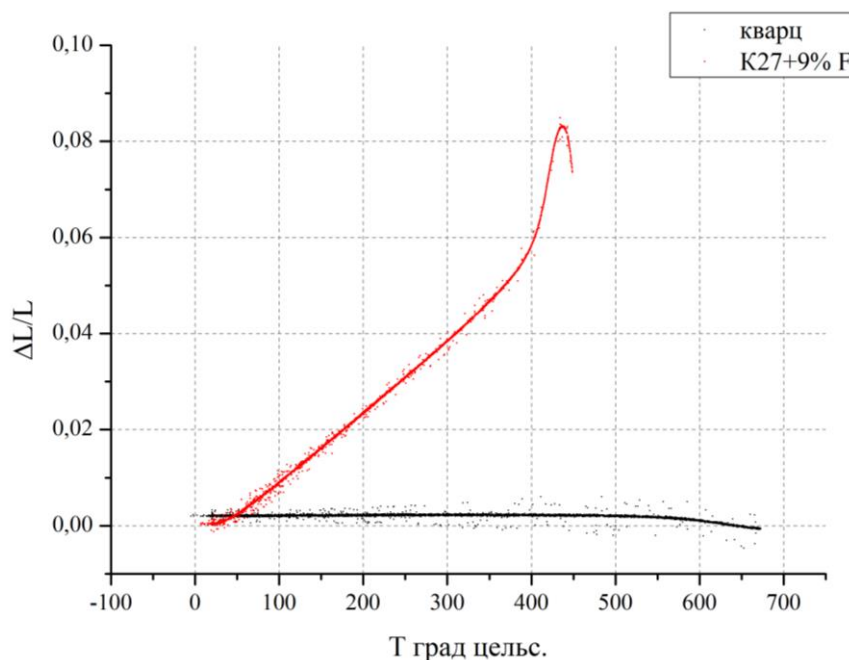


Рис. 14
Дилатометрические кривые стекла K27+9%F и кварцевого образца

Можно сказать, что в интересующем нас интервале температур изменением КЛТР кварца можно пренебречь.

Плотность.

Для определения плотности образцов использовался метод гидростатического взвешивания [30]. Используемый прибор - весы Radwag WAS 220/X с устройством для определения плотностей твердых тел и жидкостей. Рабочая жидкость – толуол.

Часть 3. Результаты и их обсуждение.

Анализ составов и потери при синтезе.

Фторидная серия.

Анализ составов представлен в таблице 4.

Табл 4. Анализ составов стёкол серии K27+z% F												
№	состав по синтезу					состав по анализу						
						K ₂ O, мас. %	KF, мас. %	SiO ₂ , мас. %	Σ мас %	(K ₂ O + K ₂ F ₂), мол.%	SiO ₂ , мол. %	F, мас.%
1	K	-27	+	0	мас.% F	37,0	0,0	63,4	100,4	27,1	72,9	0,0
2	K	-27	+	2	мас.% F	35,7	4,5	65,8	106,1	29,5	70,5	1,5
3	K	-27	+	4	мас.% F	27,1	10,5	64,3	101,9	30,4	69,6	3,4
4	K	-27	+	6	мас.% F	25,4	12,3	62,2	99,9	31,7	68,3	4,0
5	K	-27	+	7	мас.% F	16,6	18	63,7	98,3	31,5	68,5	5,9
6	K	-27	+	9	мас.% F	13,7	22,2	62,9	98,8	33,5	66,5	7,3
7	K	-27	+	11	мас.% F	9,5	27,3	63	99,8	35,2	64,8	8,9
8	K	-27	+	13,6	мас.% F	3,7	36,3	58,5	98,6	40,6	59,4	11,9



Рис 15. Зависимость количества фтора, усвоенного стеклом от количества фтора, введённого в шихту. Так же приведена фотография образца стекла K27 + 6% F.

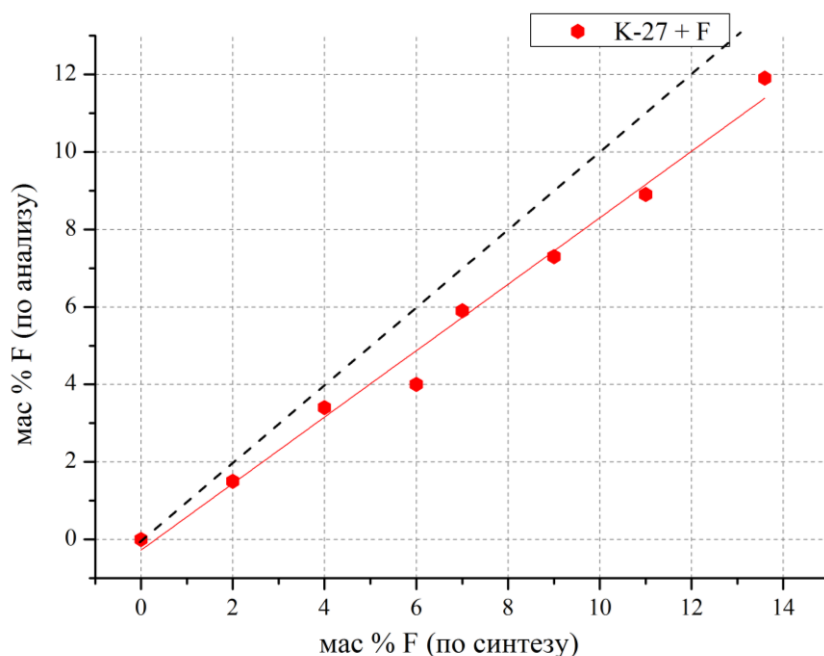


Рис.16. Фотография стекла К-27 + 13.6 мас %F и его рентгеновский спектр.

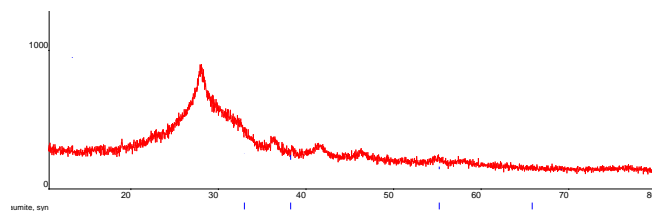
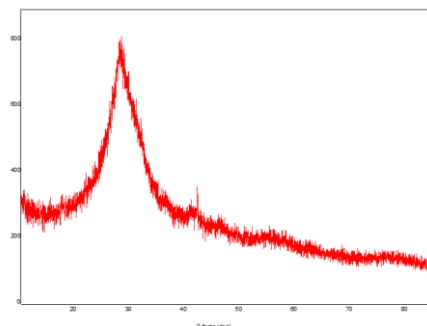


Рис.17. Фотография стекла К-27 + 11 мас %F и его рентгеновский спектр.



Как видно из рисунка, потери фтора линейно возрастают с увеличением количества фтора, вводимого в шихту и составляют 30%.

В ходе синтеза обнаружился интересный факт. Стёкла с содержанием фтора 11; 13,6 % F обладают опалесценцией (фотографии выше), причём она не равномерная, а только частичная. Несмотря на это, рентгенограммы данных образцов не выявили присутствия каких-либо дополнительных фаз, кроме аморфной фазы стекла. Мы предполагаем, что количества образовавшейся кристаллической фазы недостаточно, чтобы идентифицировать её на рентгенограмме. Судя по всему, кристаллизация несёт поверхностный и не полный характер, и, несомненно, требует дальнейших исследований.

Для сравнения на рис приведена аналогичная зависимость усваиваемость для системы Na27+z %F. В целом, в пределах погрешности анализа, прямые накладываются друг на друга, но для натриевой серии начиная со стекла Na27 +9%F, образцы молочно-белые, присутствует кристаллическая фаза, что подтверждается данными рентгеновских исследований. Из всего этого можно сделать вывод, что наличие или отсутствие кристаллической фазы в стекле зависит не только от наличия иона щелочного металла, но и от его индивидуальных характеристик (в первую очередь от ионного радиуса).

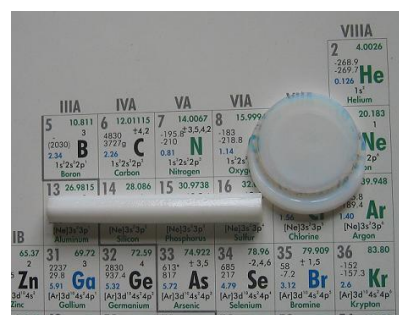
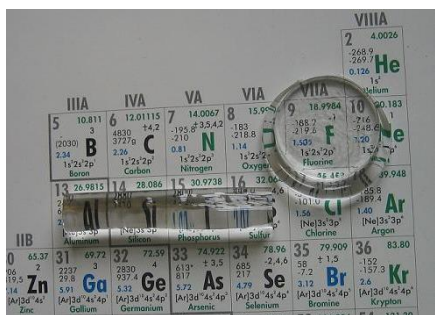
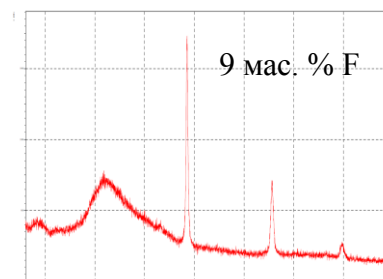
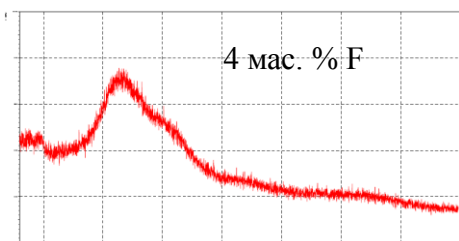
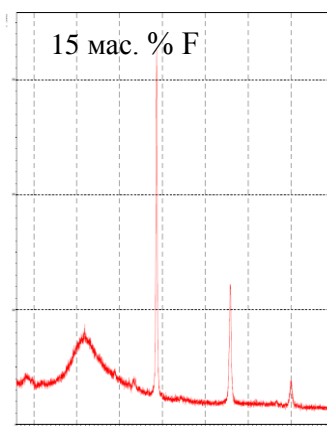
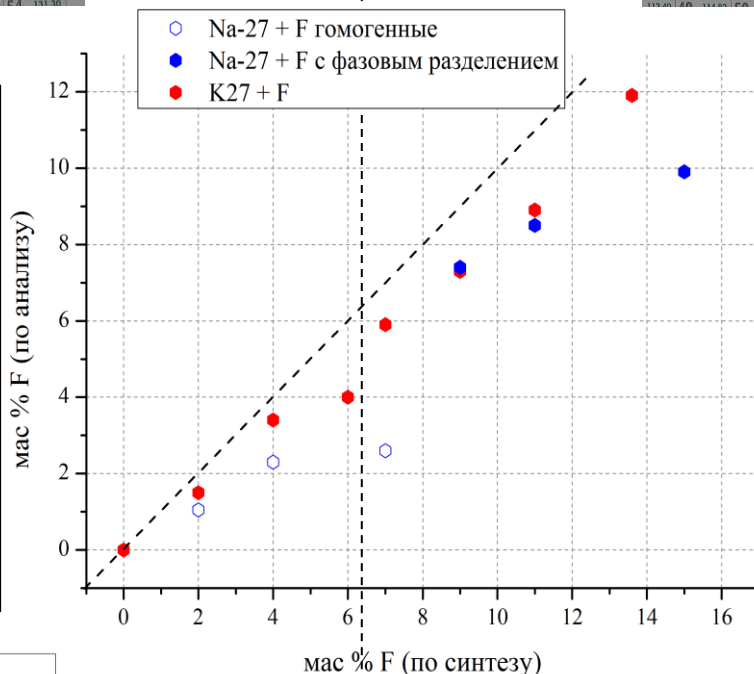


Рис.18. Зависимость количества фтора, усвоенного стеклом от его количества, введенного в шихту при синтезе серии $Na_{27+z}\% F$. Приведены фотографии образцов однородных и с фазовым разделением и рентгеновские спектры стекол с 4, 9 и 15 мас. % F (по синтезу).



Теперь перейдём к рассмотрению вопроса о том, в каком виде фтор улетает из системы при синтезе. Для этого введём две функции: Отношение атомных процентов галогена к кремнию по синтезу минус отношение атомных процентов галогена по анализу,

$$\Phi = \{ [Na, \text{ ат. \%}] / [Si, \text{ ат. \%}]_{(\text{синтез})} - [Na, \text{ ат. \%}] / [Si, \text{ ат. \%}]_{(\text{анализ})} \},$$

и отношение атомных процентов калия к кремнию минус отношение атомных процентов калия к кремнию по анализу,

$$\Phi' = \{ [K, \text{ ат. \%}] / [Si, \text{ ат. \%}]_{(\text{синтез})} - [K, \text{ ат. \%}] / [Si, \text{ ат. \%}]_{(\text{анализ})} \}$$

И затем построим зависимость $\Phi = f(\Phi')$ (рис 19):

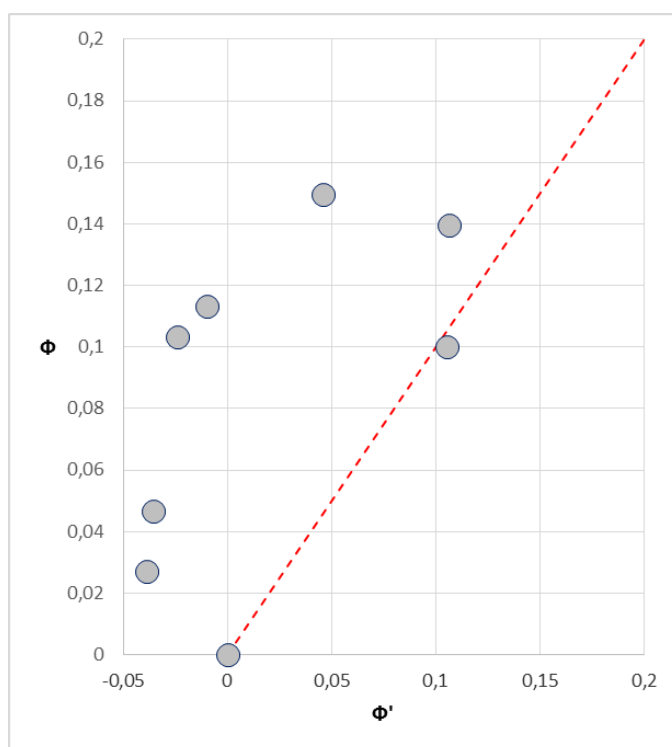


Рис. 19 Кривая потерь $\Phi=f(\Phi')$ стёкол серии K27+z% F.

Линии $\Phi:\Phi'=1$ соответствует ситуация, когда система по анализу по сравнению с синтезом теряет одинаковое количество атомов К и атомов F, т.е. фтор улетает в виде фторида калия. Экспериментальные точки на эту линию не попадают, соответственно потери происходят не только в виде KF. Нами было высказано предположение, что фтор так же улетает в виде SiF_4 . Далее методом подбора было найдено соотношение улетающих KF и SiF_4 , таким образом, чтобы суммарные потери составляли определённые нами 30% (рис 20).

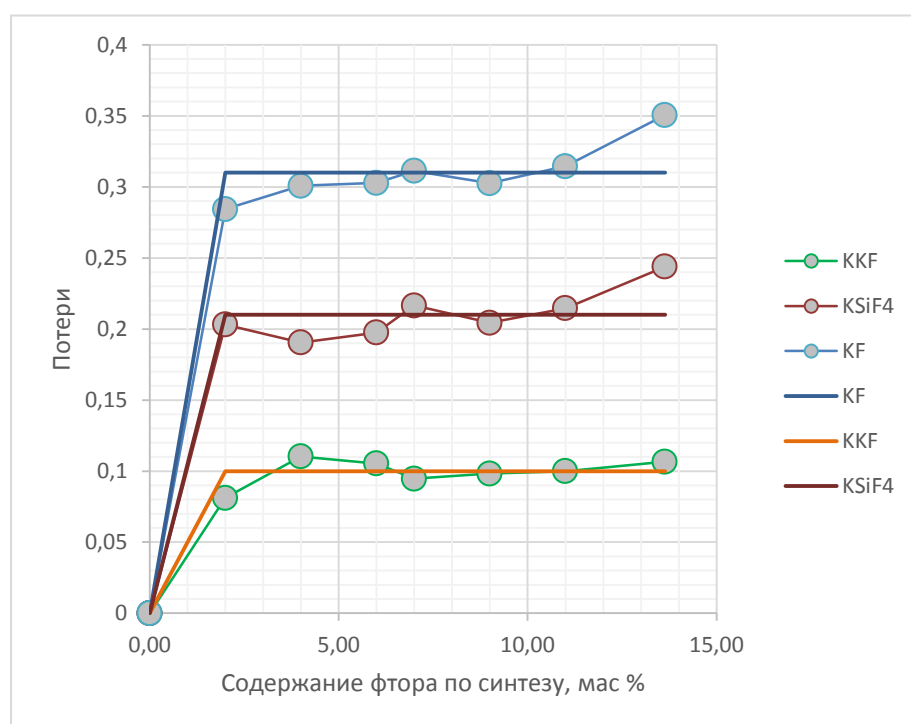


Рис 20. Зависимости расчетных (точки – это эксперимент.) и модельных (прямые горизонт. линии – это заданные значения) коэф потерь от количества фтора, введенного в шихту

K_F - доля утерянного фтора от исходного

K_{KF} - доля утерянного фтора в виде KF от исходного

K_{SiF_4} - доля утерянного фтора в виде SiF_4 от исходного

$$K_F = K_{KF} + K_{\text{SiF}_4}$$

Теперь подытожим всё вышесказанное:

- В ходе синтеза стекла фтор теряется в виде KF и SiF₄ в соотношении 1 к 2, суммарные потери составляют 30% от введённого количества фтора.
- При введении больших количеств фтора (больше 11 мас%) наблюдается частичная опалесценция, которая, однако, никак не объясняется результатами рентгенофазового анализа.
- Индивидуальные характеристики иона-модификатора (в частности ионный радиус) значительно влияют на свойства конечного стекла.

Хлоридная серия.

Анализ составов представлен в таблице 5.

Табл. 5. Анализ составов стёкол серии K27+z% Cl												
№	состав по синтезу					состав по анализу						
						K ₂ O, мас. %	KCl, мас. %	SiO ₂ , мас. %	Σ мас %	(K ₂ O + K ₂ Cl ₂), мол.%	SiO ₂ , мол. %	Cl, мас.%
1	K	-27	+	0	мас.% Cl	37,0	0,00	63,4	100,4	27,1	72,9	0,00
2	K	-27	+	2	мас.% Cl	32,3	2,84	62,8	98	26,7	73,3	1,35
3	K	-27	+	4	мас.% Cl	29,7	3,55	64,5	97,7	25,3	74,7	1,69
4	K	-27	+	6	мас.% Cl	25,6	3,20	67,5	96,3	21,9	78,1	1,52
5	K	-27	+	8	мас.% Cl	29,2	1,30	67,0	97,5	22,7	77,3	0,63
6	K	-27	+	10	мас.% Cl	25,0	1,41	68,7	95,2	19,9	80,1	0,67
7	K	-27	+	12	мас.% Cl	23,2	1,07	72,2	96,5	17,8	82,2	0,51
8	K	-27	+	14	мас.% Cl	19,5	0,84	77,6	97,9	14,4	85,6	0,40

Кривая зависимости содержания хлора по анализу от содержания хлора по синтезу представлена на рис 21. На кривой наблюдается выраженный максимум, затем функция логарифмически убывает. В целом ход зависимости совпадает с литературными данными. Потери хлора составили 35%.

Следует отметить, что перенос синтеза стёкол K27+ 8,10,12,14 %Cl из одной печи в другую не сказался на конечном составе и свойствах стекла, т.е. при температуре до 1600°C (в первой печи) процесс стеклообразования протёк полностью, температура оказалась недостаточной лишь для выработки стекла.

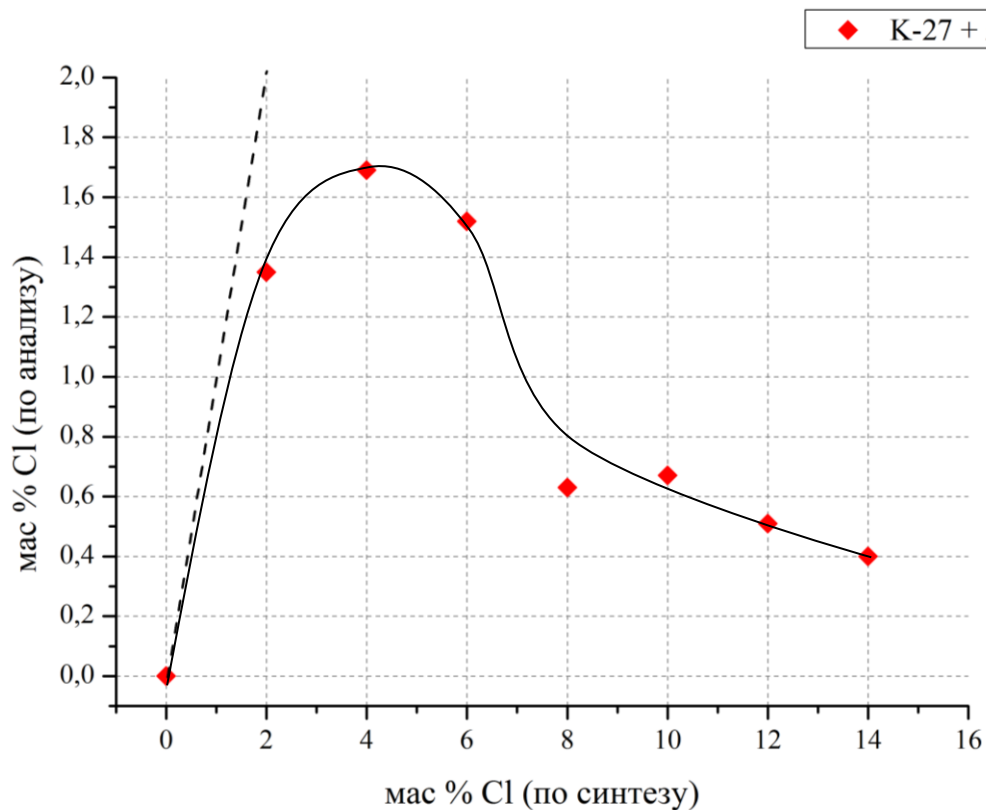


Рис 21. Зависимость содержания хлора по анализу от содержания хлора по синтезу. Так же представлена фотография образца стекла K27 + 10% Cl.



Аналогично фторидной серии, построим кривую потерь, функцию $\Phi=f(\Phi')$ (рис 22а). Так же приведём аналогичную функцию для серии Na-27 + z%Cl (рис 22б)

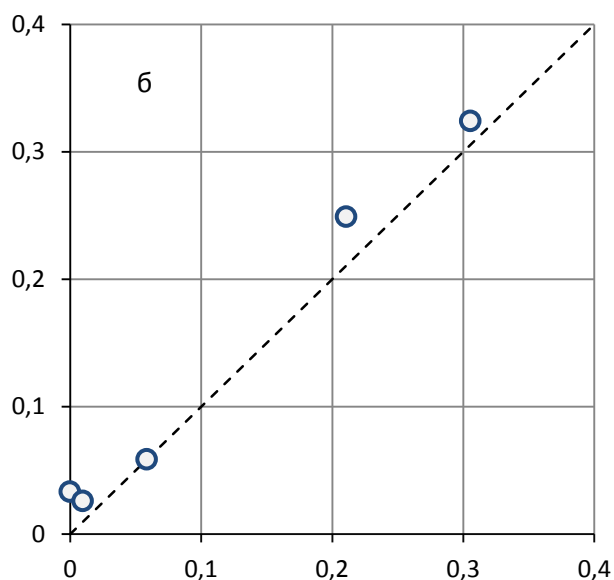
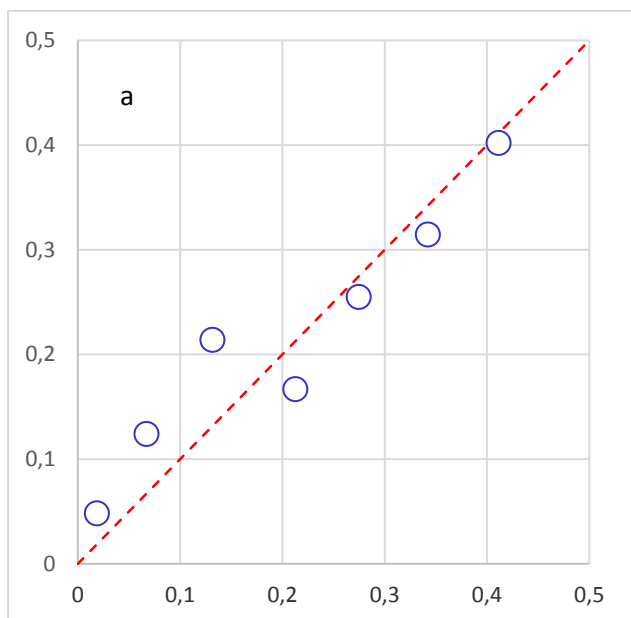


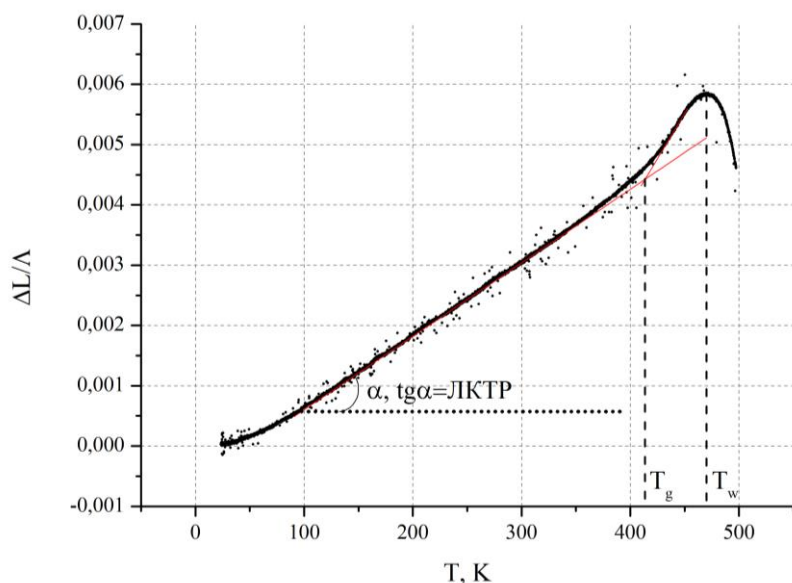
Рис 22. Кривая потерь для стёкол серии $\Phi=f(\Phi')$ стёкол серии K27+z% Cl (а) и стёкол серии Na27+z% Cl (б).

В пределах погрешности анализа, обе прямые соответствуют $\Phi=f(\Phi')=1$, соответственно можно сделать вывод, что потери хлора происходят только в виде KCl.

Термические характеристики.

Данные о термических характеристиках представлены в таблице 6.

Таблица 6. Значения термических характеристик в зависимости от количества введённого галогена в серии стёкол K27+z% мас. Hal, Hal=F,Cl							
масс % F, по синтезу	KTP*10 ⁻⁵	T _g	T _w	масс % Cl, по синтезу	KTP*10 ⁻⁵	T _g	T _w
0	1,39; 1,42	510,8; 513,8	548,4; 539,9	0	1,39; 1,42	510,8; 513,8	548,4; 539,9
2	1,64; 1,66	446,1; 444,7	476,6; 473,3	2	1,27; 1,33	492,1; 493,6	532,9; 531,2
4	1,64; 1,48	389,5; 408,4	429,4; 448,4	4	1,24	485,9	531,1
6	1,50; 1,48	383,8; 397,4	422,7; 437,6	6	1,12; 1,18	496,6; 493,6	534,9; 540,7
7	1,45; 1,48	393,9; 395,9	436,8; 433,6	8	1,10; 1,07	500,9; 490,7	552,5; 533,5
9	1,50; 1,49	399,6; 397,6	436,2; 437,1	10	0,99; 0,97	488,3; 506,5	538,8; 543,7
11	1,71; 1,52	423,9; 398,8	474,1; 438,7	12	0,86; 0,84	504,3; 494,4	557,4; 544
13,6	1,63; 1,75	403,2; 423,3	462; 470,4	14	0,73; 0,67	507; 512,1	569,3; 570



Принципиально вид дилатометрических кривых в серии K-27 + z мас.% Hal, Hal=F,Cl не изменяется, ограничимся приведением одной из них, изображённой на рис 13.

Рис 23.

Дилатометрическая кривая стекла K-27 + 9 мас.% F

Соответствующие зависимости характеристических температур и КТР от количества введённого фтора представлены на рис 24.

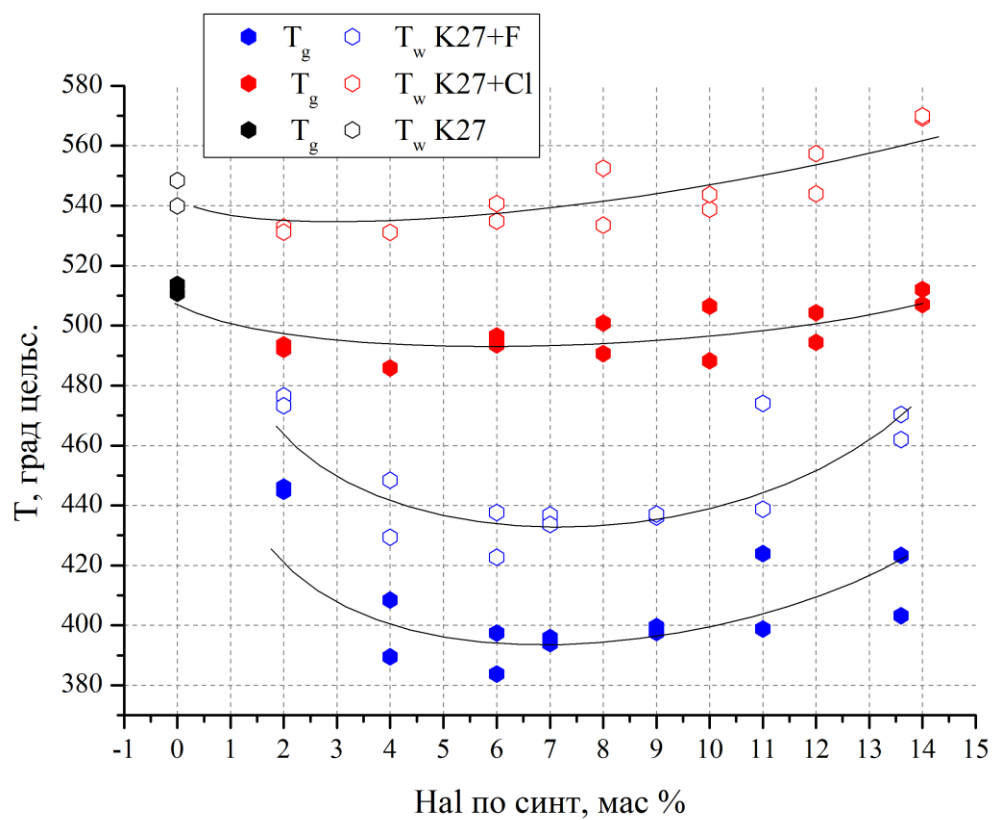
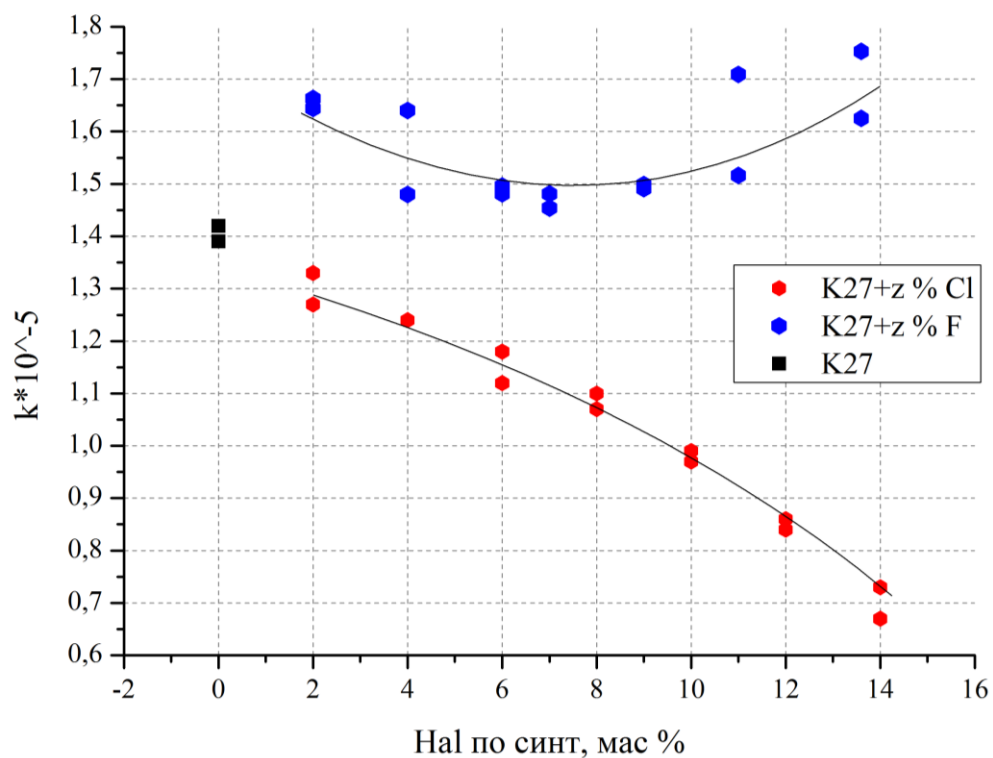


Рис 24. Зависимости термических характеристик от состава стекла.

В целом изменения КЛТР значительны и свидетельствуют о радикальных преобразованиях, происходящих в структуре стекла. При этом видно, что вид зависимостей КЛТР для фторидной и хлоридной серии принципиально разный, что ещё раз указывает нам о разном влиянии фтора и хлора на конечный состав стекла.

Фторидная серия.

В целом фтор выступает в качестве плавня, понижая значения характеристических температур довольно значительно даже при малых добавках.

Ход зависимостей, однако, имеет необычный характер. При достижении определённого значения количества введённого фтора (в районе 7-8 мас% фтора) и КЛТР, и характеристические температуры начинают расти, что свидетельствует о насыщении структуры фтором.

На рисунке приведена зависимость КЛТР для серии стёкол Na-27 + z% F (рис 24):

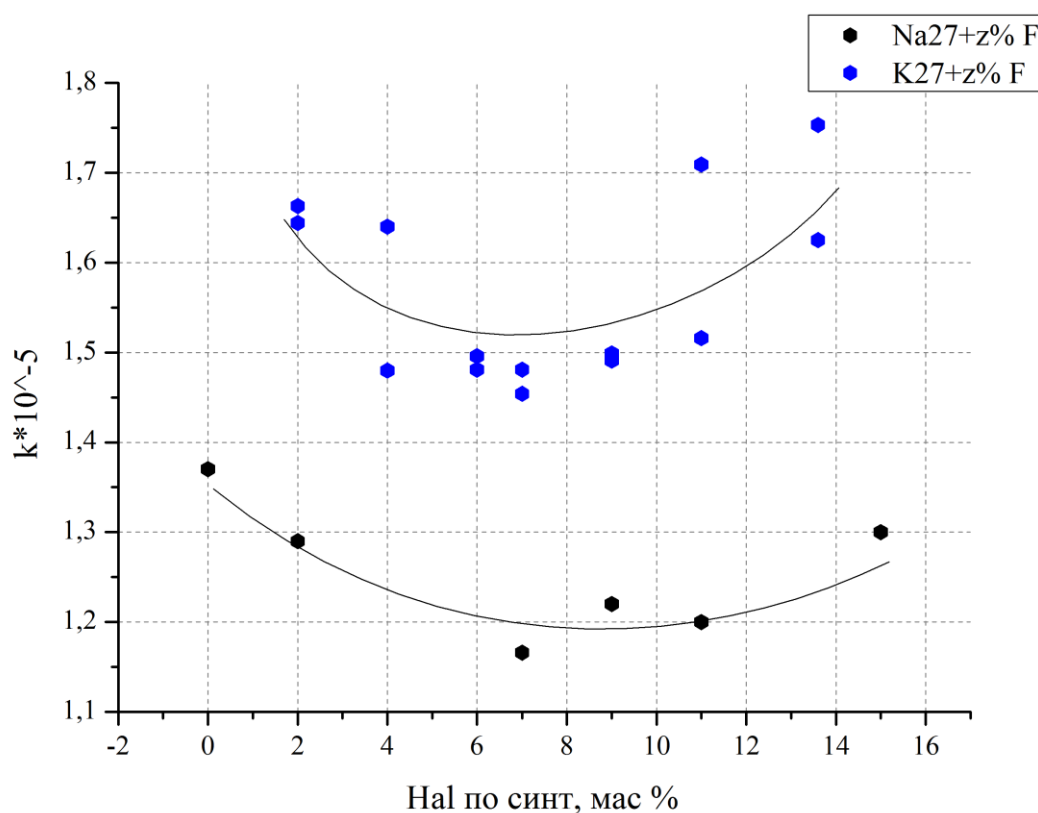
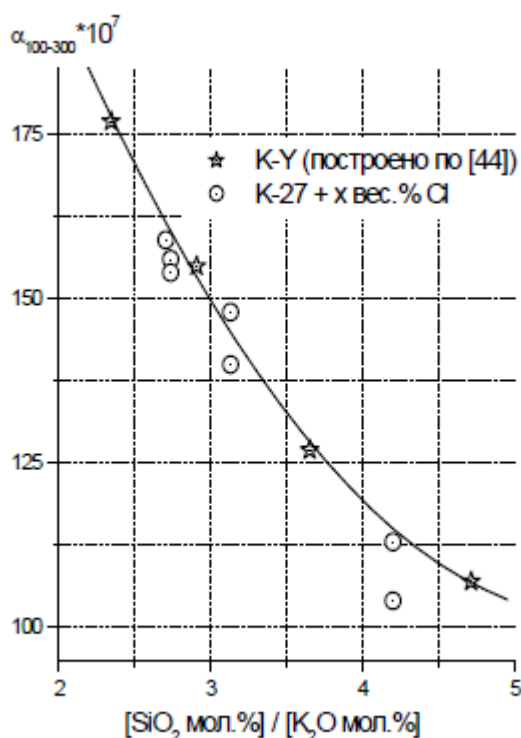


Рис 24. Зависимости КЛТР от состава стекла стёкол серии K27+z% F и стёкол серии Na27+z% F.

Кривые и для натриевой, и для калиевой серии имеют одинаковый вид и минимум в точке 7-8 мас% введённого фтора. Такое сходство остаётся не до конца непонятным, т.к. в случае натровой серии повышение ЛКТР связывают с выпадением кристаллической фазы NaF, когда как в случае калиевой серии кристаллическая фаза не выпадает. Отсюда можно сделать вывод, что и в случае калиевых стёкол имеют место некие структурные преобразования, которые, однако, не приводят к выпадению кристаллической фазы.

Хлоридная серия.

Хлор нельзя отнести к плавням. Это связано, в первую очередь, с крайне малыми количествами хлора, которые усваиваются стеклом в ходе синтеза. Однако, в процессе синтеза хлор улетает в виде хлорида металла-модификатора, тем самым меняя соотношение $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ довольно значительно. Это не оказывает такого сильного влияния на характеристические температуры, но оказывает сильное влияние на ЛКТР. На рис 26 представлена зависимость ЛКТР от соотношения $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ [32] для различных стёкол [31].



Как видно из рисунка, точки для $\text{K}27+z\%\text{Cl}$ попадают на одну кривую с негалогенидными системами, что подтверждает высказывание о том, что хлор не оказывает непосредственного влияния на термические характеристики или это влияние незначительно.

Рис 26. Зависимость значений ЛКТР (α_{20-400}) стёкол $\text{K}27+z\%\text{Cl}$ и безгалогенидных стёкол равных составов [31] от соотношения $[\text{Si}, \text{ат. \%}]/[\text{K}, \text{ат. \%}]_{\text{анализ}}$

Плотность.

Полные данные о значениях измеренной плотности представлены в приложении 3. График зависимости плотности от состава представлен на рис 27.

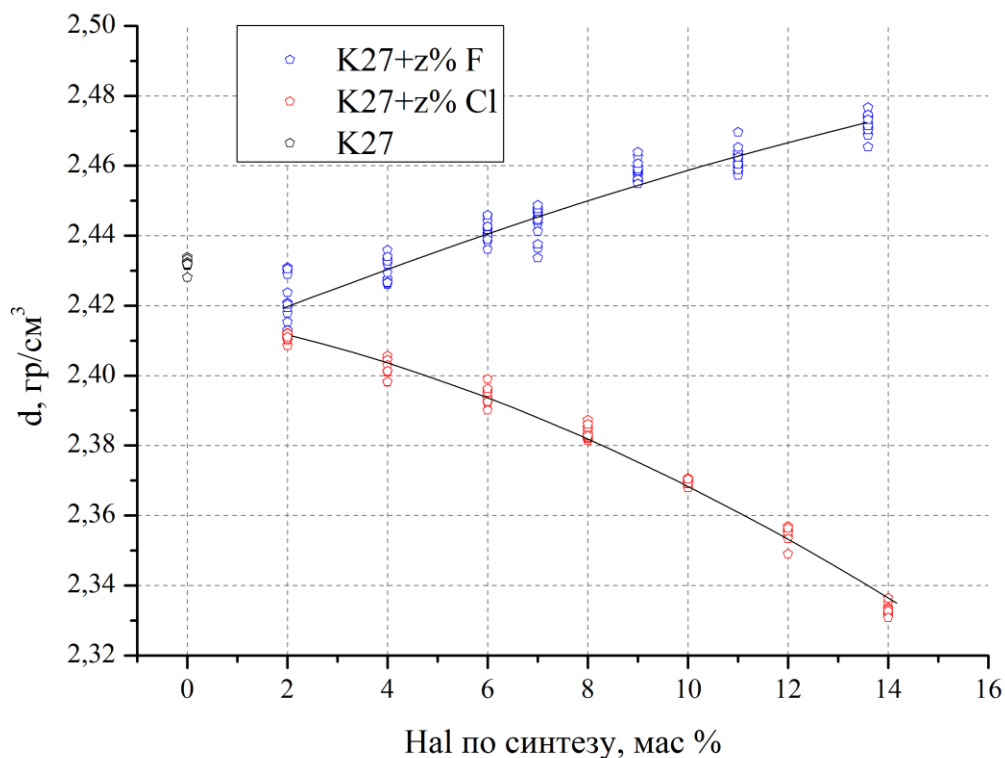


Рис 27. Зависимость плотности стекол серии K27 +z % мас Hal, Hal=F, Cl от количества вводимого хлорида по синтезу

Полученные зависимости можно объяснить исходя из тех же соображений, что и при рассмотрении термических характеристик.

В случае **хлоридной серии** хлор, улетая из расплава в виде хлорида калия, меняет соотношение SiO₂-K₂O. Это и является причиной изменения плотности. Для доказательства построим зависимость плотности от состава для серии K27+ z%Cl и для серии бинарных стекол с разным содержанием K₂O (статья довидар) (рис 28).

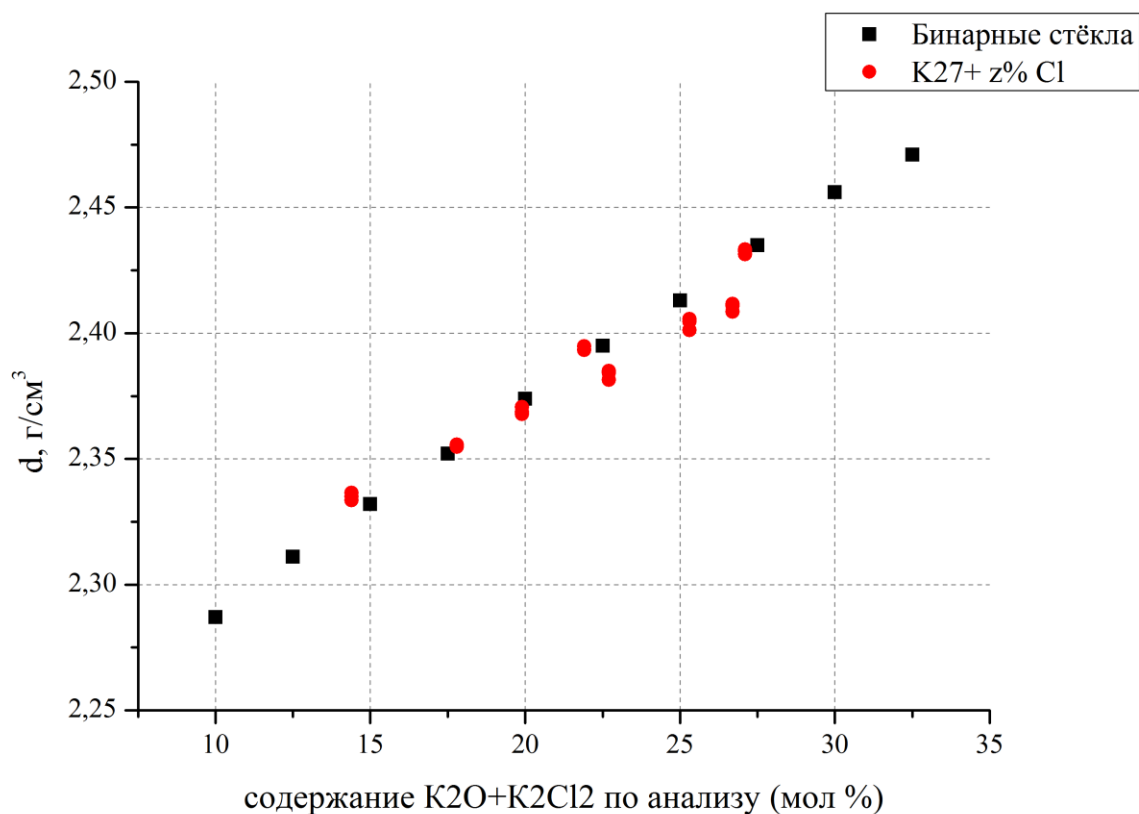


Рис 28. Зависимость плотности стёкол серии K27 +z %Cl и бинарных стёкол K₂O-SiO₂ от состава.

В пределах погрешности химического анализа точки ложатся на одну прямую, что подтверждает предположение о том, что хлор оказывает слабое влияние.

Для **фторидной серии** наблюдаемый ход зависимости на первый взгляд не совсем понятен, т.к. множественные литературные данные сообщают об уменьшении плотности при введении фтора. Однако, нельзя забывать о количестве и виде потерь стёкол при синтезе. Так, авторы (81 из обзора) констатируют, что потери в виде SiF₄ и NaF способствуют увеличению плотности образцов.

Видимая опалесценция образцов 9;1 1; 13,6 никак не сказывается на их плотности, в отличие от натриевых стёкол (рис 29)

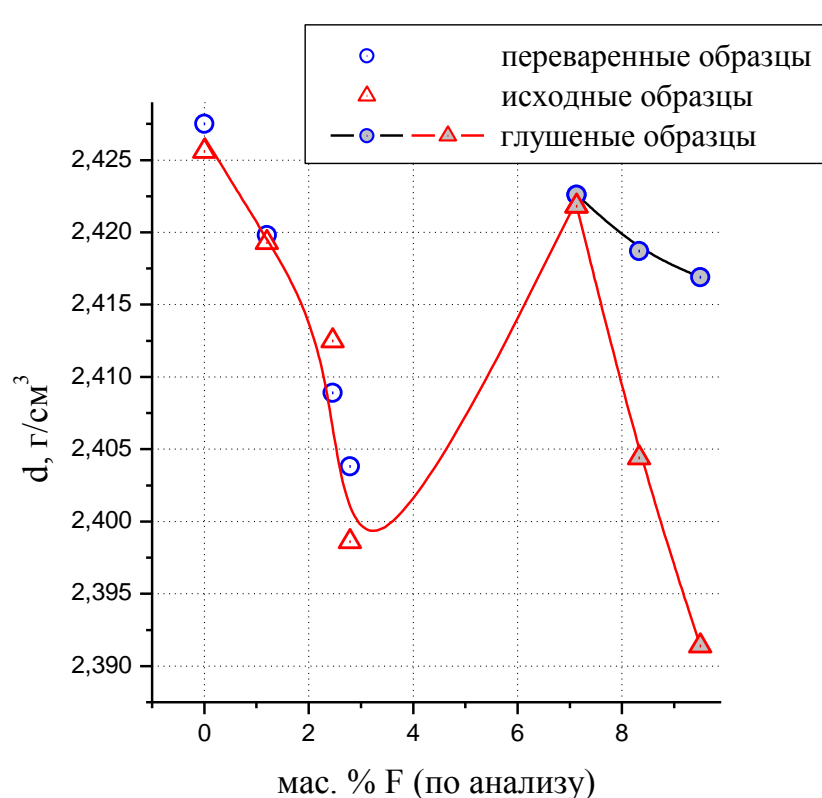


Рис. 29. Зависимости плотности образцов стекол серии Na-27 + z мас. % F от содержания галогена (по анализу)

Применение модели для описания свойств оксигалогенидных стёкол.

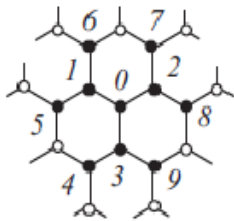
Ранее в [14] была предложена модель, позволяющая достаточно удовлетворительно предсказать составы **натриевосиликатных** стёкол. Задачей данной работы была попытка обобщить и расширить данную модель для **калиевосиликатных** систем.

Приведём основные положения для данной модели:

- В стекле можно выделить различные группировки: тетраэдр с 4 мостиковыми кислородами $[SiO_{4/2}]$ – группировка Q_4 , тетраэдр с 3 мостиковыми и 1 немостиковым кислородом $[SiO_{3/2}]OMe$ – Q_3 , при этом можно считать, что группировки с двумя немостиковыми кислородами $[SiO_{2/2}][OMe]_2$ не образуются, что подтверждается ЯМР спектрами для стёкол с содержанием модификатора меньше 33 мол. % (2015 21).
- Распределение всех группировок по объёму расплава случайно и равновероятно
- Атом галогена может встроиться только в группировку из трёх соседствующих группировок $Q_3-Q_3-Q_3$ (обозначим данный

ассоциат Q'), при этом атом галогена не может напрямую связаться с атомом кремния, образуя связи Si-F.

- Вероятность образования ассоциата Q' может быть вычислено на основании простых вероятностных соотношений для каждого состава
- Избыточное количество галогена покидает расплав в процессе синтеза (для хлоридов) или выпадает в виде кристаллической фазы (для фторидов).



Плоскостная модель для расчёта вероятностей образования группировок различных типов:

закрашенный кружок – силикатный тетраэдр, неполярный $[\text{SiO}_4/2]$ или полярный $[\text{SiO}_3/2]\text{OM}$; центральный тетраэдр (0) принимается полярным

Смоделированные зависимости для натровой системы от количества введённого хлора представлены на рис 30.

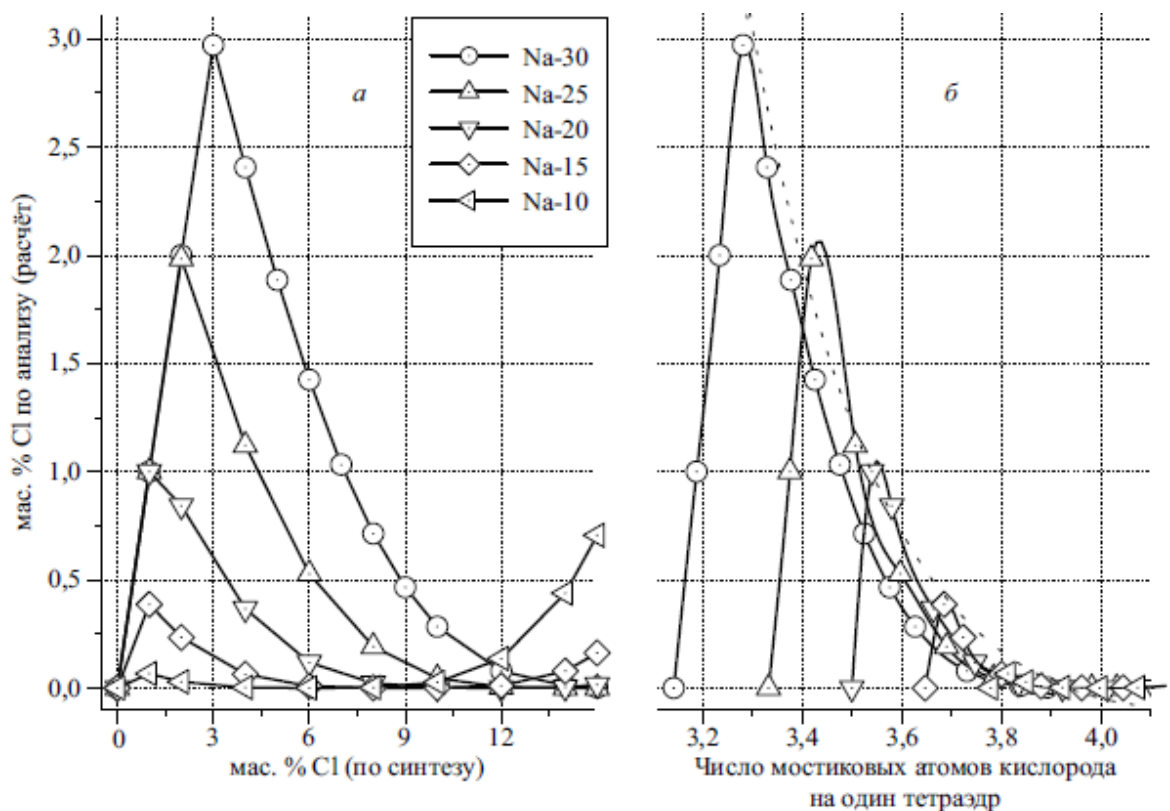


Рис. 30 Расчётные зависимости содержания хлора в модельных натриевосиликатных стёклах от:

его количества, вводимого в шихту (а); теоретического числа мостиковых атомов кислорода, приходящегося на один тетраэдр (б)

соответствующий максимальному количеству усваиваемого хлора.

Представление результатов расчёта от числа мостиковым кислорода позволяет соединить ниспадающие ветви для разных серий в единую кривую.

На рис 31 расчётные кривые совмещены с экспериментальными точками для серий стёкол состава $(27-x)M_2O-xMCl-73SiO_2$ ($M=Na,K$)

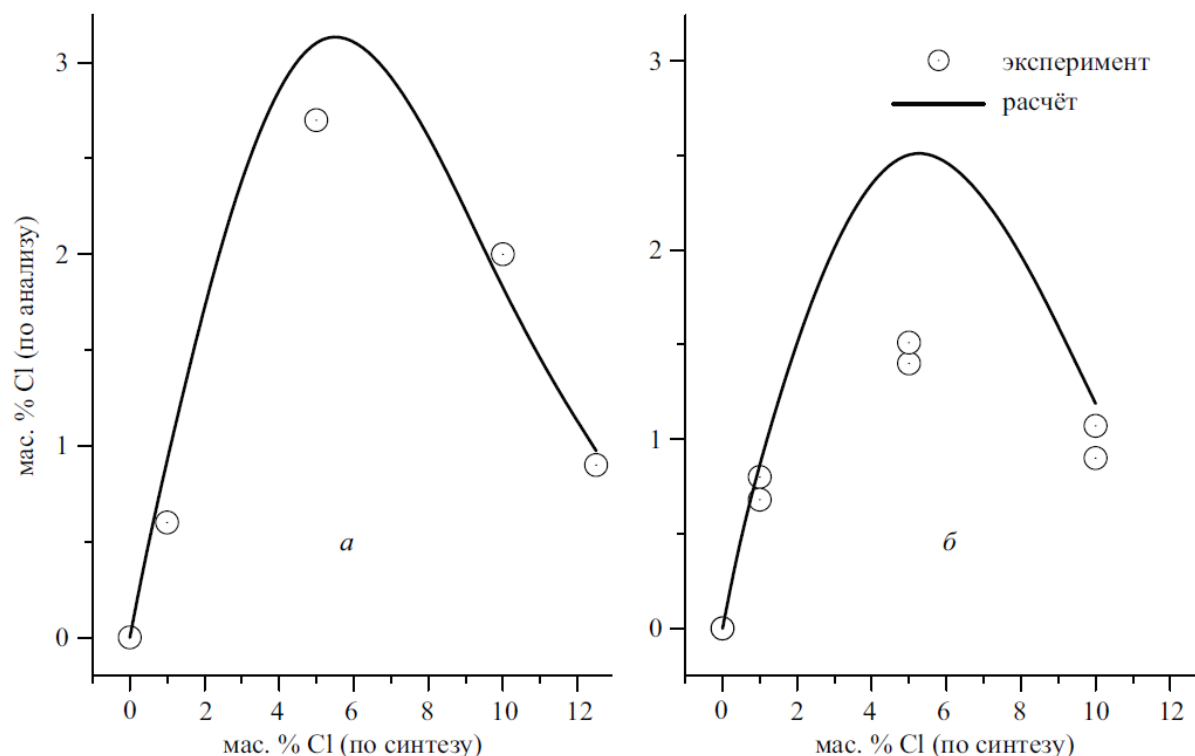


Рис. 31 Экспериментальные (точки) и расчётные (линии) зависимости содержания хлора в стёклах общего состава $27 M_2O-73SiO_2 + z$ мас. % Cl. $M = Na$ (а), K (б)

Видно, что ход кривых имеет сопоставимый характер, а положения максимумов по оси абсцисс совпадают. С другой стороны, теоретическая кривые лежат выше экспериментальных, особенно для калиевых стёкол, что, несомненно, связано с неучётом характеристик ионов.

Для фторсодержащих стёкол картина несколько иная. На рис 32 изображены аналогичные расчётные и экспериментальные зависимости, характеризующие усвоение фтора стеклообразующим расплавом.

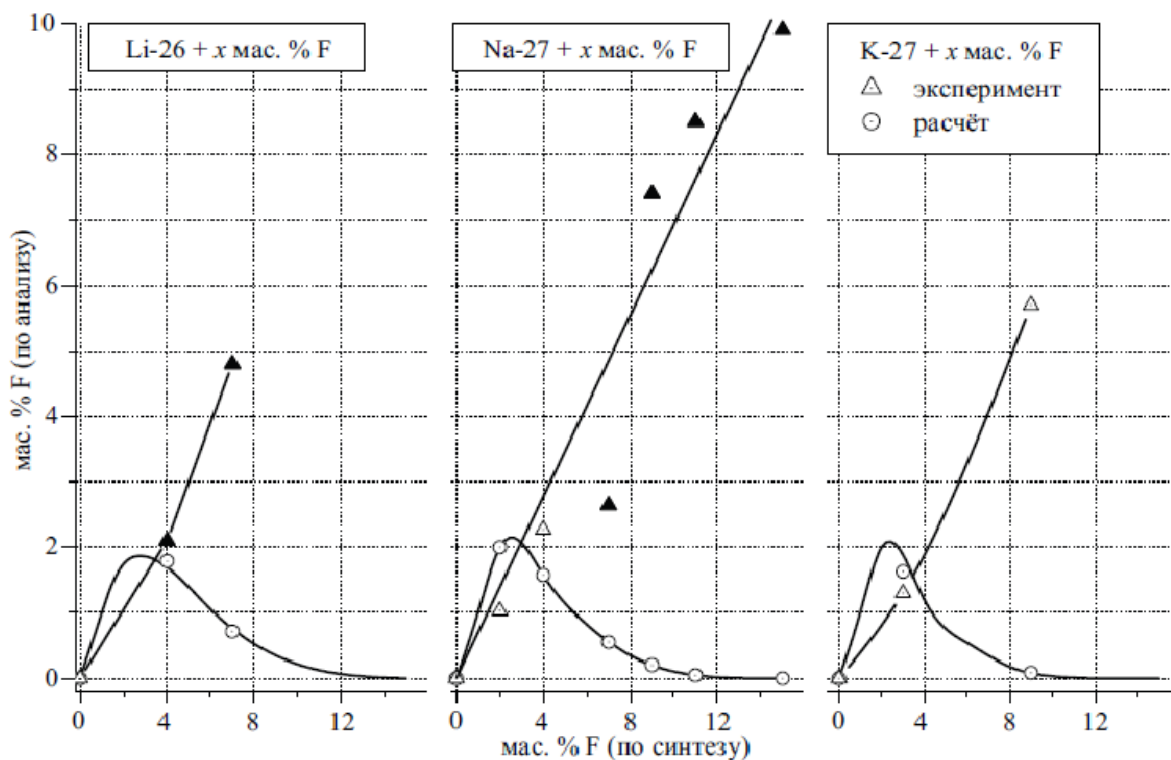


Рис. 32 Экспериментальные и расчётные зависимости содержания фтора в бинарных щёлочносиликатных стёклах от его содержания в шихте.

Как видно и рисунка, в области гомогенности стёкол зависимости коррелируют. При введении больших количеств фторида, зависимости перестают коррелировать, экспериментальные точки лежат намного выше расчётных. Это связано с тем, что избыточный фторид не улетает из системы, а выпадает в виде отдельной фазы фторида металла. Экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что именно избыточное количество фторида, превышающее количество ассоциатов, приводит к кристаллизации стекла.

Для синтезированной нами системы K27 + z% мас Hal (Hal=F, Cl) мы моделировали аналогичные зависимости, пытаясь учесть влияние естественных потерь при синтезе. Полученные зависимости представлены на рис 33 и рис 34.

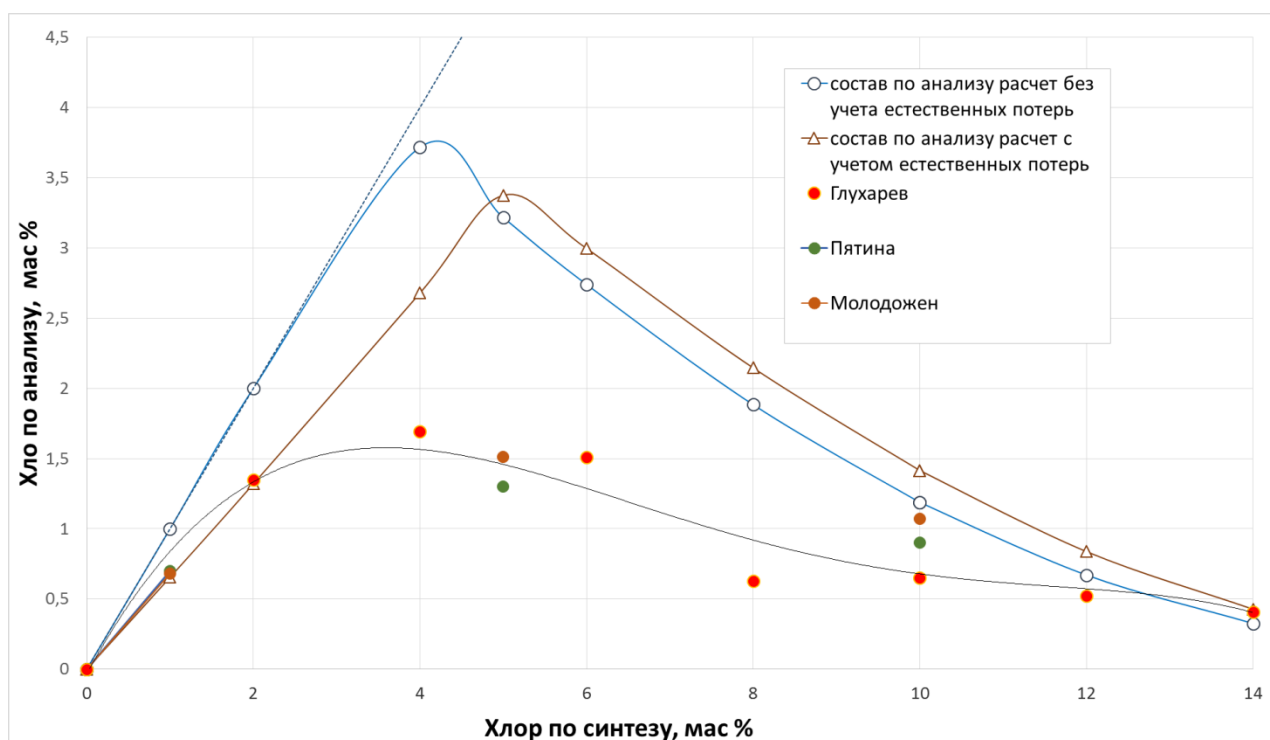


Рис. 33 Экспериментальные и расчётные зависимости содержания фтора в стёклах серии К-27 + z мас. % F. Построены расчётные кривые с учётом и без учёта естественных потерь. Точками обозначены экспериментальные данные различных авторов [32] [38].

Учёт естественных потерь вносит большую по сравнению с предыдущей моделью корреляцию в ход экспериментальной и расчётной кривой. В области малых добавок хлора кривые практически совпадают, однако, при больших количествах вводимого хлора расчётная кривая всё так же лежит значительно выше экспериментальной.

Нужно отметить, что полученные экспериментальные данные разными авторами в разное время при разных режимах синтеза совпадают, то есть вполне правомочно говорить о воспроизводимости естественных потерь для данной системы.

В случае **фторидной серии** целом учёт потерь положительно сказывается на соответствии расчёта и эксперимента, однако этого недостаточно, в области больших добавок галогена всё ещё наблюдаются серьёзные различия.

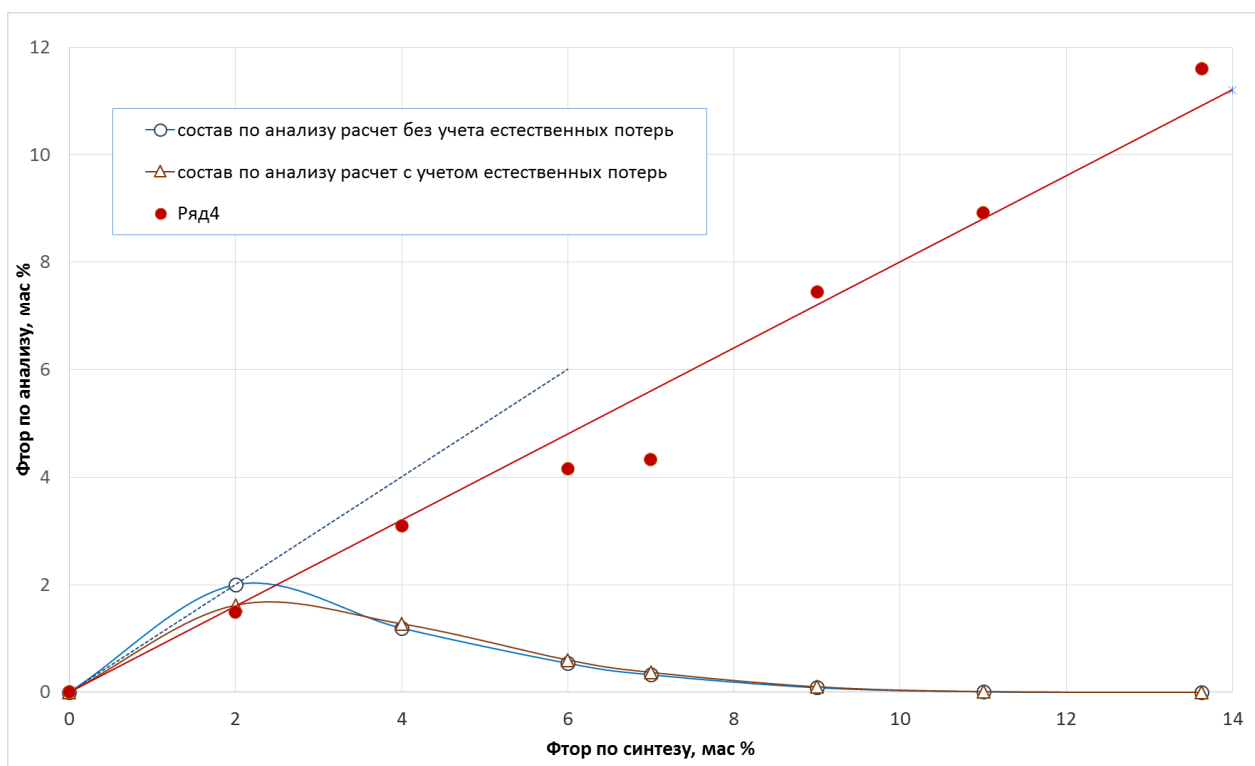


Рис. 34 Экспериментальные и расчётные зависимости содержания фтора в стеклах серии К-27 + z мас. % F. Построены расчётные кривые с учётом и без учёта естественных потерь. Точками обозначены экспериментальные данные.

Причина кроется в отличиях поведения фтора и хлора, избыточный фторид не покидает систему, как в случае с хлором, а остаётся в системе. Однако до конца не ясно каким образом этот избыточный фторид усваивается системой, в случае натриевых и литиевых систем избыток выпадает в виде кристаллической фазы, чего в случае калиевых систем не наблюдается. Такие различия могут быть связаны со структурными особенностями калийкислородных полиэдров, образующихся в стекле

Как было сказано выше, ион калия стремится построить калий-кислородную полимерную сетку с координационным числом иона калия равного 8 (для лития к.ч. равно 4, для натрия 5-6). Поэтому, скорее всего, следует считать ошибочным ассоциат, состоящий из трёх группировок Q_3 , связывающим галоген в таких системах. Это требует модификации всей модели.

С помощью понятия о группировках можно создать подобную модель для расчёта плотности стёкол заданного состава.

В [9] показано, что бинарное стекло, состав которого выражен в долях полярных групп можно описывать как идеальный ассоциированный раствор; в частности, переходя к характеристике молярного объёма:

$$\bar{V} = \sum_i x_{Q_i} \cdot \bar{V}_{Q_i}$$

Тогда переход от состава, записанного в окислах, к составу, записанному в группировках, запишется как:

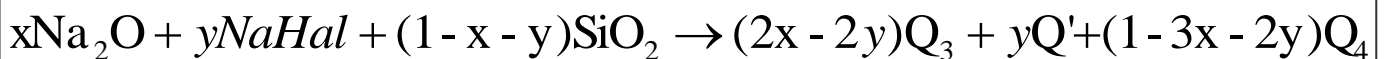


Тогда для бинарной системы:

$$d(x) = \frac{2 \cdot x \cdot M_{Q_3} + (1 - 3 \cdot x) \cdot M_{Q_4}}{2 \cdot x \cdot \bar{V}_{Q_3} + (1 - 3x) \cdot \bar{V}_{Q_4}}, \text{ где } M_{Q_i} - \text{молярная масса и}$$

\bar{V}_{Q_i} – молярный объем группы Q_i
(не зависят от состава стекла)

В случае оксигалогенидного стекла переход от состава, записанного в окислах, к составу в группировках запишется следующим образом:



Выражение для молярного объёма запишется в данном виде:

$$\bar{V} = x_{Q_3} \cdot \bar{V}_{Q_3} + x_{Q_4} \cdot \bar{V}_{Q_4} + x_{Q'} \cdot \bar{V}_{Q'}$$

А выражение для плотности:

$$d(x) = \frac{y \cdot M_{Q'} + (2x - 2y)M_{Q_3} + (1 - 3x - 2y)M_{Q_4}}{y \cdot \bar{V}_{Q'} + (2x - 2y)\bar{V}_{Q_3} + (1 - 3x - 2y)\bar{V}_{Q_4}}$$

Расчётные данные для системы K27+z%F представлены в табл. 7.

Таблица 7. Расчёт молярного объёма Q' из данных о плотности для системы K27+z%F												
	Молярная доля			количество групп на 1 моль стекла			молярные объёмы групп			объём 1 моль стекла	плотнос ть, расчет	плотнос ть экспери мент
мас % F	M2O	MNaI	SiO2									
	x	y	1-x-y	YQ3	YQ4	YQ'	VQ3	VQ4	VQ'		d, g/cm3	
1,5	0,24	0,05	0,71	0,39	0,17	0,05	43,21	27,23	136,68	28,17	3,087	2,425
3,4	0,19	0,12	0,70	0,14	0,21	0,12	43,21	27,23	133,51	27,25	3,137	2,430
4	0,18	0,14	0,68	0,08	0,19	0,14	43,21	27,23	133,08	26,98	3,145	2,441
5,9	0,11	0,20	0,69	-0,17	0,26	0,20	43,21	27,23	132,13	26,02	3,216	2,444
7,3	0,09	0,24	0,66	-0,30	0,24	0,24	43,21	27,23	132,08	25,53	3,233	2,458
8,9	0,06	0,29	0,65	-0,45	0,23	0,29	43,21	27,23	132,31	25,04	3,249	2,462
11,9	0,02	0,38	0,59	-0,72	0,16	0,38	43,21	27,23	133,00	24,34	3,237	2,471
								VQ' ср	133,26			

Из полученных данных видно, что при достижении критической концентрации фторида, количество и соответственно доля групп Q_3 сводится к нулю (формально становится отрицательной), т.е. отсутствует катион K в группировках $[SiO_{3/2}]OK$, он весь связан в ассоциат.

Таким образом, получили значение молярного объёма группировки $Q'_K = 133,26 \pm 1,0$ см³/моль. Для сравнения приведём аналогичное значение молярного объёма группировки Q' , но только для натровой системы $V_m Q'_{Na} = 113,6 \pm 0,8$ см³/моль

Расчётные данные для системы K27+z%F представлены в табл. 8.

Таблица 8. Расчёт молярного объёма Q' из данных о плотности для системы K27+z%Cl												
	Молярная доля			количество групп на 1 моль стекла			молярные объёмы групп			объём 1 моль стекла	плотнос ть, расчет	плотнос ть экспери мент
мас % Cl	M2O	MNaI	SiO2									
	x	y	1-x-y	YQ3	YQ4	YQ'	VQ3	VQ4	VQ'		d, g/cm3	
0,00	0,27	0,000	0,73	0,54	0,19	0,000	43,21	27,23		28,51	3,097	2,432
1,35	0,24	0,027	0,73	0,43	0,23	0,027	43,21	27,23	145,17	28,48	3,099	2,411
1,69	0,22	0,033	0,75	0,37	0,28	0,033	43,21	27,23	142,73	28,33	3,122	2,402
1,52	0,19	0,030	0,78	0,32	0,37	0,030	43,21	27,23	135,70	27,97	3,180	2,394
0,63	0,22	0,012	0,77	0,41	0,33	0,012	43,21	27,23	150,07	28,36	3,133	2,384
0,67	0,19	0,013	0,80	0,35	0,42	0,013	43,21	27,23	141,52	28,12	3,174	2,369
0,51	0,17	0,010	0,82	0,32	0,47	0,010	43,21	27,23	140,24	28,02	3,196	2,355
0,40	0,14	0,007	0,86	0,26	0,57	0,007	43,21	27,23	131,01	27,80	3,239	2,333
								VQ' ср	140,92			

Таким образом, получили значение молярного объёма группировки $Q' = 140 \pm 4,5 \text{ см}^3/\text{моль}$.

Подводя итог, просуммируем результаты проделанной работы:

- Синтезированы стёкла серий K27+z% мас. F, K27+z%мас Cl, определены качественные и количественные потери компонентов в обоих случаях
- Получены данные о термических характеристиках синтезированных стёкол.
- Проведены измерения плотности полученных стёкол Na-27 + z мас. % F и рассчитаны значения их молярных объёмов с помощью расчётной модели
- Обобщена и расширена модель связывания галогенов стеклообразующих расплавов с учётом естественных потерь для калиевых стёкол.

Выводы:

1. Потери компонентов при синтезе складываются из естественных и структурных
2. Фтор удерживается в расплаве в случае калиевых стекол без нарушения гомогенности в отличие от литиевых и натриевых стекол, в которых фторид щелочного металла формирует кристаллическую фазу.
3. Хлор, так же как и в литиевых и натриевых силикатных стеклах, удерживается в силикатной матрице до определённой концентрации, а при количествах, превышающих количество укрупнённых полярных ассоциатов, покидает расплав.
4. Сравнением вновь полученных результатов анализа составов серий калиевосиликатных стекол с добавками галогена с известными для литиево- и натриевосиликатных подтверждена правомочность статистического подхода, как первого приближения при оценке количеств галогена, остающегося в стекле при синтезе.
5. Высказано предположение, что статистическая модель должна быть уточнена с учетом координационного числа иона калия.

Список литературы.

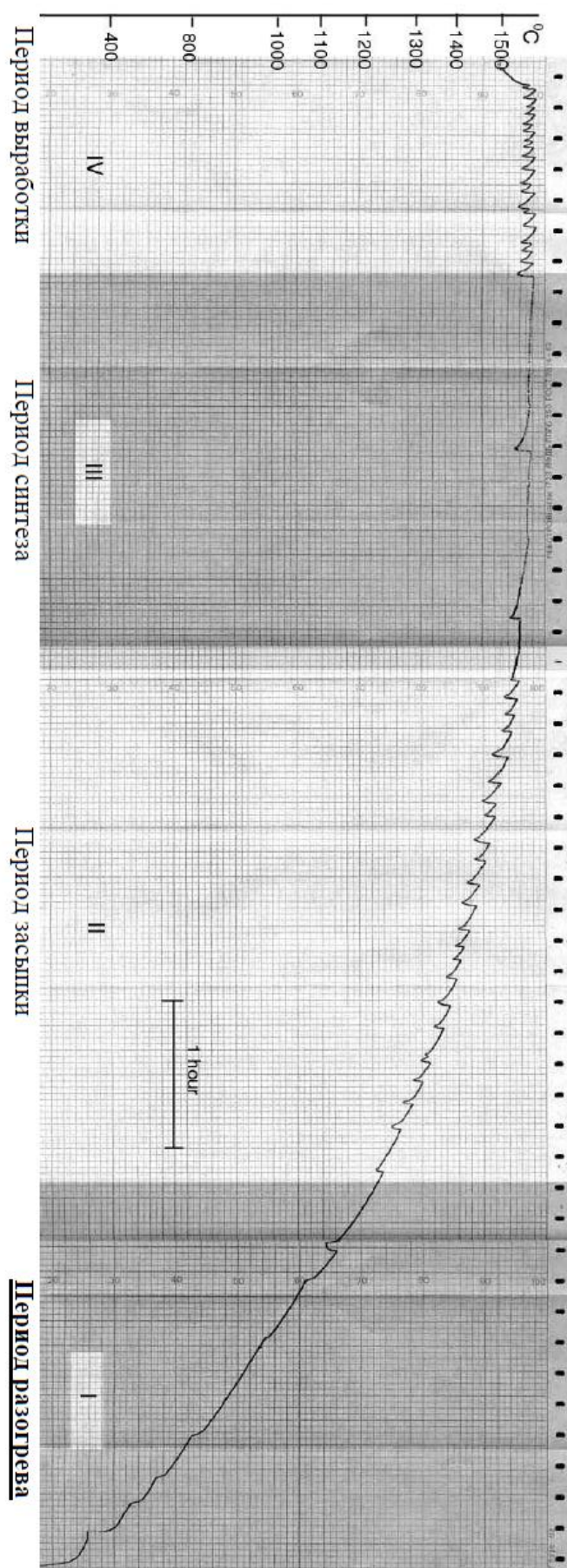
1. А.А. Аппен. Химия стекла. Изд-во «Химия», 1970
2. Г.Т.Петровский, Е.К.Леко, О.В.Мазурин. Электропроводность некоторых фторидных стекол. //ОМП, 1961, №2, с. 18-21.
3. Пронкин А.А., Нараев В.Н., Елисеев С.Ю. Электропроводность натриевоборатных стекол, содержащих и хлор // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14. No 6.
4. Цой Донг-Бин Электрическая проводимость стекол на основе системы $\text{Me}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и галогенидов лития и натрия // Автореф. дисс. на соиск. учен.степ. к.х.н. Санкт-Петербург: 1992.
5. Носакин А.Н. Электрические свойства и структура галоидсодержащих щелочных боратных стекол. //Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. к. х. н. Санкт-Петербург, 2001
6. T.Nishida, N.Kai, Y.Takashima. Mossbauer and ESR studies of potassium borate glasses containing a small amount of chloride ions.
7. W.H.Zachariassen, J.Am. Chem. Soc., 54, 3841 , 1932
8. B.E. Warren, A.D. Loring, J. Am. Cer. Soc., 18, 269, 1935
9. H.Doweidar, The density of alkali silicate glasses in relation to the microstructure. Journal of Non-Crystalline Solids 194, 1996
10. С.П.Жданов, Выщелачивание щёлочносиликатных стёкол и координация катионов Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Nat. R., 28. Jg. (1979), N 2/3
11. Kim J.-H., Seo S.-H., Yun S.M., Chang H.-Y. Deposition of SiOF film with low dielectric constant in a helicon plasma source// Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68. P. 1507-1509
12. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев, В.И. Тарасов, Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник. Атомиздат, 1965г стр 290-292
13. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. Влияние фторидных добавок на электрические характеристики щёлочно-силикатных электродных стёкол // Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. №1. С. 108-115
14. А.А.Киприанов Оксигалогенидные электродные стёкла: особенности связывания галогенов стеклообразующим расплавом. Вестник СПбГУ, сер 4, вып. 1, 2010

15. Kohn S.C., Dupree R., Mortuza M.G. Henderson C.M.B. NMR evidence for five- and six-coordinated aluminium fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses // Amer. Mineral. 1991. V. 76. P. 309-312.
16. Siwadamrongpong S., Koide M., Matusita K. Prediction of chlorine solubility in CaO-Al₂O₃-SiO₂ glass systems // J.Non-Crystalline solids. 2004. V.347. P. 114-120
17. Callow R.J. The solubility of fluoride in glass. Part 1 // J.Soc.Glass Technol. 1949. V.33. N.153.P.255-256
18. Солинов Ф.Г., Будов В.М., Кручинин Ю.Д. Влияние добавок фтора и эквимолекулярной замены окиси натрия окисью калия на вязкость стекла алюмомагнезимального состава // Тр. Инст. стекла. 1968. №1. С. 119-124.
19. Мазурин О.В., Тотеш А.С., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Тепловое расширение стекла, изд-во «Наука» 1969г
20. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г. Оксигалогенидные силикатные стёкла. Физика и химия стекла, том 32, №1, 2006
21. Parker J.M., Al-Dulaimy J.A.M., Juna Q.A. Volatilisation from fluoride opal melts // Glass Technol. 1984. V. 9-10. P. 623-627.
22. Сильвестрович С.И., Рабинович Э.М. Стекловидно-кристаллические материалы // Ж.ВХО им. Д.И.Менделеева. 1960. Т.5.№2. С.186-191
23. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Шарудило Н. С. Экспериментальное исследование влияния щелочности силикатных расплавов на отделение фтора в газовую фазу // ДАН СССР. Геохимия. 1968. № 8. С. 948–956.
24. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Расслаивания во фторидносиликатных системах // Физ. и хим. стекла. 1975. Т. 1. № 1. С. 61–65.
25. Когарко Л. Н., Кригман Л. Д. Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 47 с.
26. Киприанов А.А., Карпухина Н.Г., Молодожён В.А. Исследование влияния хлоридных добавок на свойства щёлочно-силикатных стёкол // Физ. и хим. стекла. 2004. Т.30. №4. с440-451.
27. Айлер Р. Химия кремнезёма. М.: Мир, 1982. Т. 1. 416с.
28. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1965. 976с.
29. Полуэктов Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967. 308с.

30. Гаузнер С. И., Кивилис С. С., Осокина А. П., Павловский А. Н. Измерение массы, объема и плотности. М.: Изд-во Стандартов, 1972. –623 с
31. О.В.Мазурин, М.В.Стрельцина, Т.П.Швайко-Швайковская. Свойства стекол и стеклообразных расплавов. //Л. 1973, Т.1-3.
32. Молодожён В.А. дипломная работа «Исследование влияния хлоридных добавок на свойства щёлочносиликатных стёкол» , каф. физ. хим., хим. фак. СПбГУ, 2001
- 33.Шульц М.М. Стекло:структура, свойства, применение. Соросовский образовательный журнал, №3, 1996г
34. Schott A.G. Schott technical glasses: physical and technical properties. 2000
35. Horst Scholze. Glass. Nature, structure and properties. 1990
36. Axinte E. Glass as engineering materials: a review. Materials and design 32, 2011
37. Киприанов А.А., Панкратова Н.М. Исследование связывания фтора литиевобариевыми фторосиликатными стёклами // Физ. и хим. стекла. 2014. Т. 40 №2 с 169-175.
38. Киприанов А.А., Пятина Е.А., Изучение электродных эффектов хлора на примере бинарного щёлочносиликатного стекла // Тр. III научной сессии УНЦХ СПб, 2004. С 104-105.

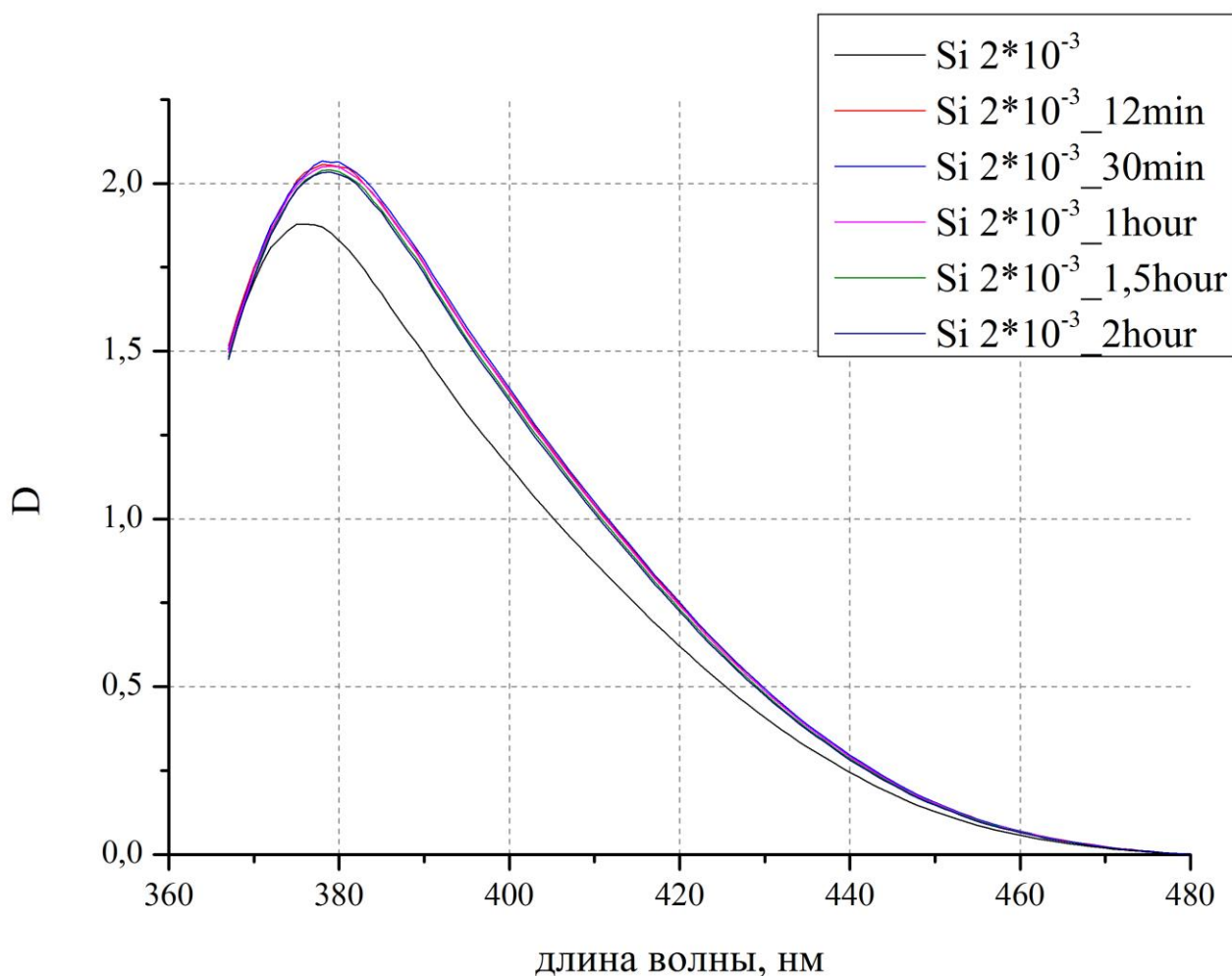
Приложения.

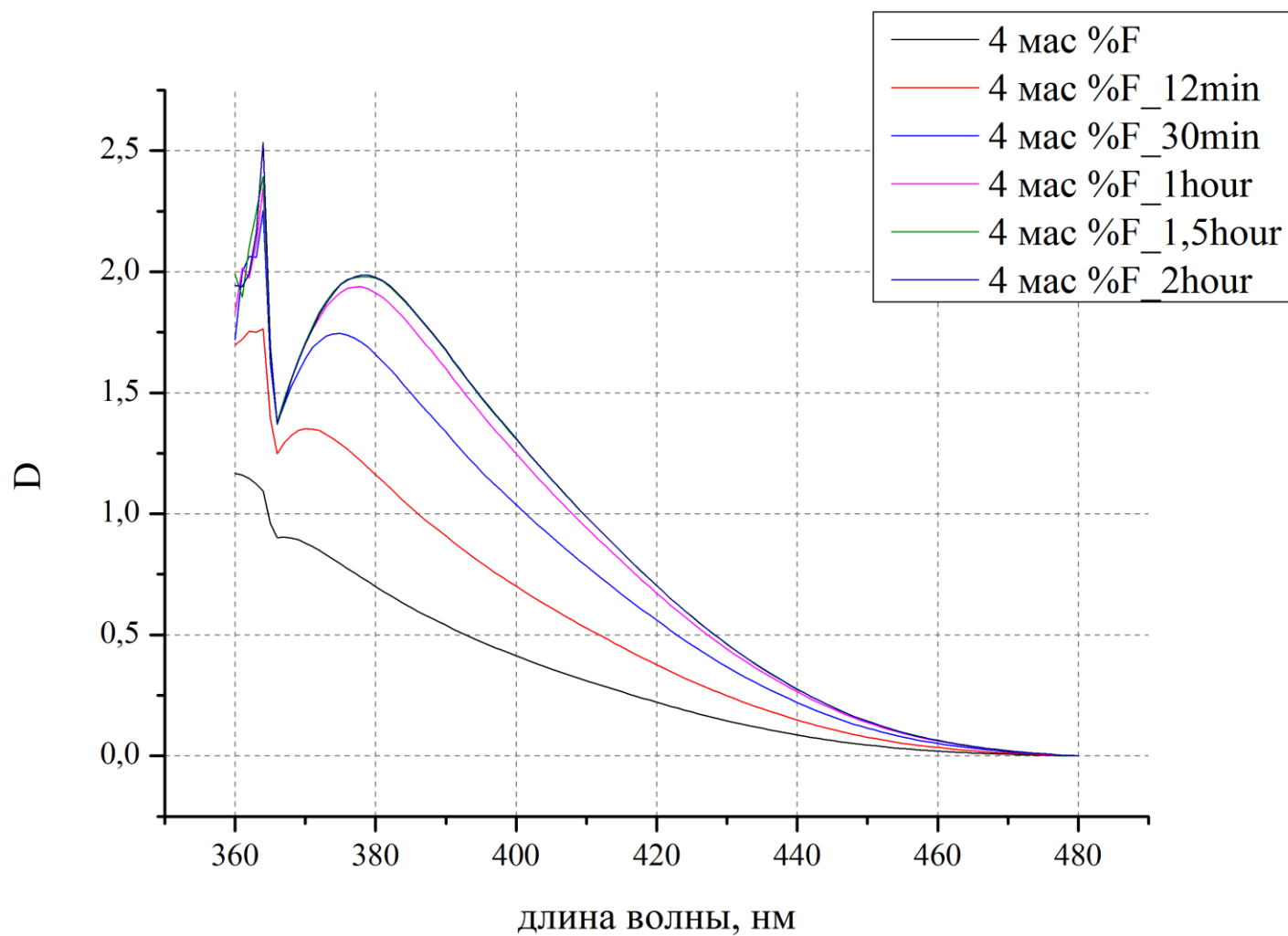
Приложение 1. Пример записи режима синтеза.



Приложение 2. Оптические спектры анализируемых на содержание кремний растворов.

К анализируемому раствору добавляли раствор молибдата аммония и снимали оптические спектры полученных растворов в диапазоне 360-480 нм. Съёмку спектров проводили через 12 минут; 30 минут; 1 час; 1,5 часа и 2 часа после слива растворов. Представлены спектры для калибровочного раствора SiO_2 концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ и раствора пробы стекла K27 + 4 мас % F.





Приложение 3. Измеренные значения плотности образцов стёкол серий K27+ z мас. % Hal, Hal =F, Cl.

Измерения проводились для 3-4 разных образцов одного и того же стекла по 4 параллельных измерения. Для образцов с опалесценцией сделана соответствующая пометка.

Стёкла серии K27 + z мас % Cl					
стекло	номер образца	Значение плотности, г/см ³			
k27	1	2,4314	2,4339	2,4322	2,432
	2	2,4333	2,4322	2,4324	2,4319
	3	2,4325	2,4333	2,4316	2,4281
2%Cl	1	2,4086	2,4102	2,4107	2,4113
	2	2,4116	2,4122	2,4105	2,4121
	3	2,4109	2,4122	2,4118	2,411
4%Cl	1	2,4046	2,403	2,4045	2,403
	2	2,4012	2,401	2,3982	2,3983
	3	2,4056	2,4044	2,4013	2,4013
6%Cl	1	2,3935	2,3921	2,3924	2,3901
	2	2,3934	2,3934	2,3925	2,3951
	3	2,3948	2,399	2,3958	2,3962
8%Cl	1	2,3815	2,382	2,3822	2,3827
	2	2,385	2,3832	2,3826	2,3872
	3	2,3842	2,3872	2,3851	2,3861
10%Cl	1	2,3688	2,3697	2,3702	2,3692
	2	2,3706	2,3697	2,369	2,3691
	3	2,3679	2,3694	2,3697	2,3704
12%Cl	1	2,3557	2,3555	2,3555	2,3549
	2	2,3548	2,3552	2,349	2,3533
	3	2,3556	2,3538	2,3569	2,3564
14%Cl	1	2,3335	2,3331	2,3327	2,3332
	2	2,335	2,3336	2,3321	2,3327
	3	2,3364	2,3313	2,3318	2,3308

Стёкла серии К27 + z мас % F						
стекло	номер образца	Значение плотности, г/см ³				Примечание
2%F	1	2,4480	2,4237	2,4194	2,4208	
	2	2,4178	2,4153	2,4130	2,4204	
	3	2,43	2,4289	2,4309	2,4305	
4%F	1	2,4332	2,4325	2,4325	2,4327	
	2	2,4274	2,4267	2,4264	2,4266	
	3	2,4326	2,4294	2,4359	2,434	
	4	2,4276	2,4261	2,4318	2,4294	
6%F	1	2,4383	2,4361	2,4383	2,4389	
	2	2,4405	2,4402	2,4418	2,4459	
	3	2,4415	2,444	2,4425	2,4426	
	4	2,4455	2,4399	2,4442	2,4426	
7%F	1	2,4433	2,4364	2,4337	2,4376	
	2	2,447	2,4461	2,4412	2,4477	
	3	2,445	2,4443	2,4464	2,4446	
	4	2,4473	2,4476	2,4468	2,4487	
9%F	1	2,4582	2,457	2,4585	2,4596	
	2	2,4575	2,458	2,4556	2,459	
	3	2,4626	2,4585	2,4639	2,4606	
	4	2,4555	2,4551	2,4561	2,4548	
11%F	1	2,4629	2,4696	2,4637	2,4653	таблетка
	2	2,4598	2,4618	2,4572	2,4588	опалесцирующая палочка
	3	2,4591	2,4582	2,4608	2,4604	прозрачная палочка
	4	2,4601	2,4628	2,4639	2,4624	таблетка
13,636%F	1	2,47	2,4714	2,472	2,4702	таблетка
	2	2,4733	2,4707	2,4745	2,4702	опалесцирующая палочка
	3	2,4654	2,4687	2,4686	2,4714	прозрачная палочка
	4	2,4739	2,4766	2,4719	2,4732	таблетка